Lehrbuch der Chemie und Mineralogie

von

Prof. Dr. A. Lipp

Teil I/II

FR. GRUB, VERLAG in STUTTGART und BERLIN.

Vorbereitender

Lehrgang der Chemie und Mineralogie.

Nach methodischen Grundsätzen für höhere Lehranstalten

bearbeitet von Dr. **Karl Anton Henniger,**

Professor am Schiller-Realgymnasium in Charlottenburg.

Ausgabe **A**: VI + 108 Seiten 8⁰ mit 109 Textfiguren. Dritte, verbesserte Auflage. Preis elegant gebunden **Mk. 1.50.**

Ausgabe **B**: VI + 76 Seiten 8⁰ mit 55 Textfiguren. 1911. Preis elegant kartoniert **Mk. 1.—.**

Lehrbuch der Chemie und Mineralogie

mit Einschluß der Elemente der Geologie.

Nach methodischen Grundsätzen für höhere Lehranstalten und zum Selbstunterricht

bearbeitet von Dr. **Karl Anton Henniger,**

Professor am Schiller-Realgymnasium in Charlottenburg.

Ausgabe **A**: VIII + 417 Seiten 8⁰ mit 252 Textfiguren. Vierte und fünfte, verbesserte Auflage. Preis in Ganzleinwand gebunden **Mk. 4.20.**

Ausgabe **B**: ca. 260 Seiten 8⁰ mit etwa 200 Textfiguren. Preis in Ganzleinwand gebunden ca. **Mk. 3.—.**

Methodischer

Leitfaden der Chemie und Mineralogie

für **höhere Mädchenschulen**

und die entsprechenden Klassen der **Studienanstalten.**

Bearbeitet von Prof. Dr. **Karl Anton Henniger,**

unter Mitwirkung von Dr. **Carl Lohauß,** Oberlehrer

an der Chamissoschule (höh. Mädchenschule und Studienanstalt) in Schöneberg-Berlin.

VIII + 134 S. 8⁰ mit 90 Textfiguren. Preis elegant in Leinen gebunden **Mk. 1.80.**

Chemie für Hausfrauen

sowie zum Gebrauch an Haushaltungsschulen

bearbeitet von Dr. **Gustav [illegible]**

Professor am Technikum in Nürnberg.

VII + 127 S. 8⁰ mit 129 Textfiguren. Preis elegant in Leinen gebunden **M. 3.—.**

Wiederholungs- und Übungsmaterial

für den Unterricht in

Chemie und Mineralogie

an Realschulen und verwandten Lehranstalten.

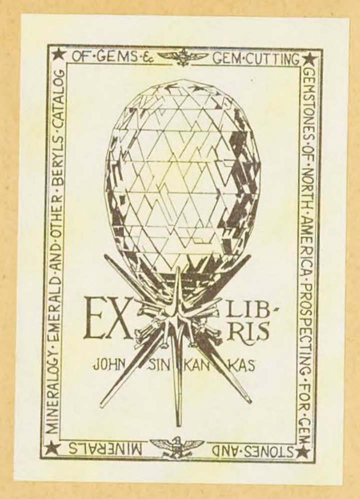
Von Dr. **Ernst Düll,**

Professor am Realgymnasium in München.

X + 156 S. 8⁰. Preis elegant gebunden **M. 2.—.**

Ganz besonders für die Hand des Lehrers geeignet.

[illegible] alle Buchhandlungen zur Ansicht erhältlich.


MINERALOGY·EMERALD·AND·OTHER·BERYLS·CATALOG
OF·GEMS·&c
GEM·CUTTING
GEMSTONES·OF·NORTH·AMERICA·PROSPECTING·FOR·GEM
STONES·AND
MINERALS
EX LIBRIS
JOHN SINKANKAS



LEHRBUCH

DER

CHEMIE UND MINERALOGIE

FÜR DEN

UNTERRICHT AN HÖHEREN LEHRANSTALTEN

VON

DR. A. LIPP
PROFESSOR AN DER K. TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN MÜNCHEN

I. TEIL
NICHTMETALLE UND MINERALOGIE

MIT 97 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.

FÜNFTE, VERBESSERTE AUFLAGE

STUTTGART UND BERLIN
FR. GRUB, VERLAG
1911

Druck von Carl Grüninger, K. Hofbuchdruckerei Zu Gutenberg (Klett & Hartmann), Stuttgart.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Der Verfasser erlaubt sich hiermit, die zweite Auflage seines Lehrbuches der Chemie und Mineralogie für den Unterricht an höheren Lehranstalten der Öffentlichkeit zu übergeben. Möge sie ebenso beifällige Aufnahme finden wie die erste Auflage und sich neue Gönner erwerben!

Die Anlage des Buches, welches an einen neuen Verleger überging, blieb dieselbe; der Lehrstoff erlitt nur insoweit Veränderungen, als solche durch die Fortschritte der Wissenschaft und Technik erforderlich oder Verbesserungen wünschenswert erschienen. Etwa die Hälfte der Zeichnungen wurden neu angefertigt.

Den Herren Fachgenossen, besonders Herrn Dr. Ernst Düll, kgl. Reallehrer hier, spreche ich meinen Dank aus für die Winke zur Beseitigung von Mängeln in der ersten Auflage.

Bei der Bearbeitung des Lehrbuches war der Verfasser bestrebt, alles, was nicht zu einem gedeihlichen Unterricht an den genannten Anstalten und zum Verständnis chemischer Vorgänge nötig ist, unberücksichtigt zu lassen; namentlich sind nur die allernötigsten theoretischen Vorstellungen und Begriffe erläutert. Besonderes Gewicht wurde auf solche Substanzen und chemische Prozesse gelegt, die für das gewöhnliche Leben von größerer Bedeutung sind; dagegen wurden Körper, die nur für den Chemiker von Fach Interesse haben, möglichst ausgeschlossen. Trotzdem mußte mancher Abschnitt eingefügt werden, der im allgemeinen zur Erreichung des gesteckten Zieles hätte wegbleiben können. Da im Unterrichtsstoff für eine bestimmte Schulgattung, wie für Realschulen, je nach lokalen Verhältnissen und Schülermaterial ein größerer Spielraum wünschenswert ist, so dürfte ein Lehrbuch, das gerade das Nötigste für eine solche Schulgattung enthält, sich kaum empfehlen. Die geeignete Auswahl möge dem betreffenden Lehrer anheimgestellt bleiben. Nach Ansicht des Verfassers kann wohl häufig beim Unterrichte das klein Gedruckte

ganz oder teilweise unberücksichtigt bleiben; auch einzelnes mit großem Druck dürfte im allgemeinen entbehrlich sein, z. B. der Abschnitt über das periodische System der Elemente.

Es bleibt ferner dem Lehrer überlassen, zu welchem Zeitpunkt die Kristallographie und die allgemeinen mineralogischen Begriffe in dem Unterricht einzuschalten sind.

Wenn der Verfasser in der Einleitung zur Chemie schon die Begriffe über Moleküle und Atome, sowie Atom- und Molekulargewicht erläuterte, so möge dies dadurch gerechtfertigt erscheinen, daß es an der Hand von einigen Versuchen geschah und ferner mit der Erfahrung und in der Überzeugung, daß das Verständnis dafür immer gleich schwer ist, ob diese Begriffe früher oder später, vor oder nach der Kenntnis einer größeren Zahl von chemischen Vorgängen zu lehren sind. Außerdem ist ja meistens die Erläuterung des Begriffes Molekül schon in der Physik vorausgegangen.

Nachdem heutzutage der elektrische Strom schon in manchem Dorfe zur Anwendung kommt, hatte der Verfasser kein Bedenken, denselben in der Einleitung als Kraft (aber nur als solche) zu erwähnen, die ähnlich wie die Wärme chemische Verbindungen zersetzt und erzeugt, obgleich in der Regel der Schüler erst später in der Physik mit dem elektrischen Strom genauer bekannt gemacht wird.

Die Anordnung des Stoffes ist so getroffen, wie sie dem Autor für den Unterricht an höheren Lehranstalten am zweckmäßigsten erscheint.

Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, daß der Herr Verleger sich alles daran gelegen sein ließ, das Buch schön auszustatten.

Mir bleibt noch die Pflicht, demselben für seine schätzenswerte Unterstützung bei der Korrektur bestens zu danken.

München, Ende Juli 1902.

Der Verfasser.

Vorwort zur fünften Auflage.

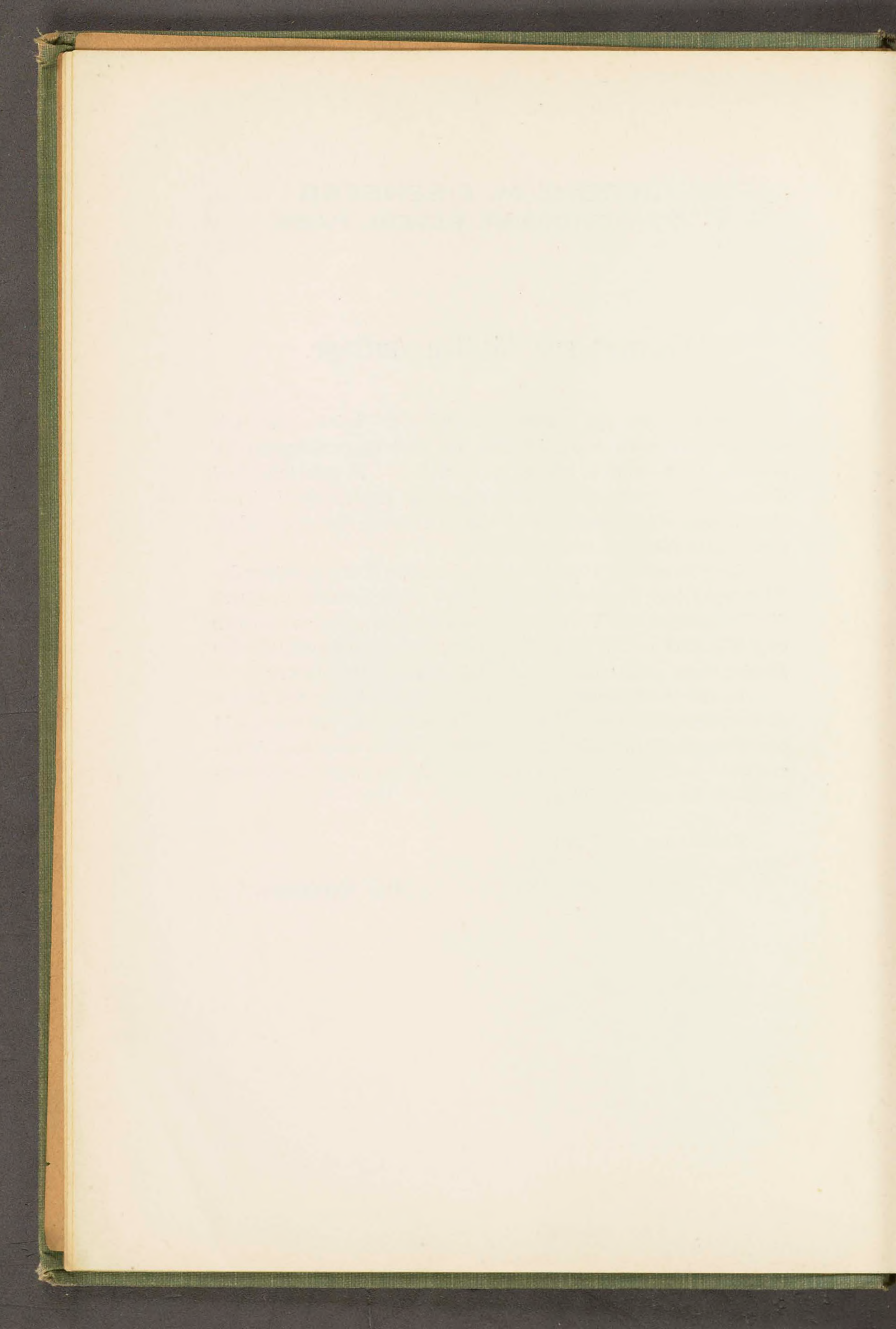
Die neue Auflage dieses Lehrbuches erscheint ebenso wie seinerzeit die vierte in zwei Teilen, die auch zusammengebunden herausgegeben werden. Der erste Teil — Nichtmetalle und Mineralogie — entspricht der Unterstufe, der zweite Teil — Metalle und organische Chemie — der Oberstufe des Unterrichtsplanes verschiedener Lehranstalten.

Anordnung und Umfang des Lehrstoffes sind gegenüber der vierten Auflage unverändert geblieben. Nur soweit es durch die Fortschritte der Wissenschaft und Technik geboten erschien oder Wünsche aus Fachkreisen zu berücksichtigen waren, wurden Ergänzungen eingeschaltet und Änderungen vorgenommen.

In der Einleitung wurde für die Entwicklung des Atomgewichtsbegriffes aus didaktischen Gründen das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit beibehalten, später aber sind Atomgewichte gewählt worden, die auf das Atomgewicht des Sauerstoffs (= 16) sich beziehen.

München, Juni 1911.

Der Verfasser.



Inhalt des I. Teils.

Anorganische Chemie.

Mineralogie.

Anorganische Chemie.

Einleitung.

Materie, Stoff, Körper. Unter Materie (Stoff oder Substanz) verstehen wir das, was einen Raum einnimmt. Einen begrenzten Teil einer Materie heißen wir einen Körper. Ein Stein, ein Stück Holz ist ein Körper. Das Volumen ist die Größe des von einem Körper ausgefüllten Raumes; die Beschaffenheit der Begrenzung eines Körpers bestimmt seine Form oder Gestalt.

Physikalische und chemische Veränderungen; Physik und Chemie. Die Körper können verschiedene Veränderungen erleiden, welche entweder physikalische oder chemische sind. Die ersteren lehrt uns die Physik, die letzteren die Chemie genauer kennen. Beide sind Zweige der Naturwissenschaften.

Alle jene Veränderungen eines Körpers, wobei sein Stoff derselbe bleibt, bezeichnet man als physikalische; wird dagegen die Substanz eine andere, so findet eine chemische Veränderung (ein chemischer Vorgang oder chemischer Prozeß) statt.

Fällt ein Stein zur Erde, wird ein Platindraht zum Glühen erhitzt oder eine Stahlnadel magnetisch gemacht, so bleibt dabei die Substanz des Steines, des Platindrahtes oder der Stahlnadel unverändert: es sind dies physikalische Vorgänge.

Dem Marmor werden von dem Bildhauer die mannigfaltigsten Formen gegeben, ohne daß dadurch seine Substanz eine andere wird. Es finden dabei nur mechanische (physikalische) Veränderungen statt.

Wird Wasser unter 0^0 abgekühlt, so gefriert es, es geht in den festen Zustand über; wird es dagegen auf 100^0 erhitzt, so siedet dasselbe; es verschwindet nach und nach, indem ein unsichtbares Gas, Wasserdampf, entsteht, während das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit bildet. In allen

drei Formen ist es aber dieselbe Substanz, die nur verschiedene Zustände, sogenannte Aggregatzustände, angenommen hat. Wir können das feste Wasser durch Wärmezufuhr wieder in das gewöhnliche flüssige verwandeln (Schmelzen des Eises und Schnees) und ebenso den Wasserdampf durch Abkühlen.

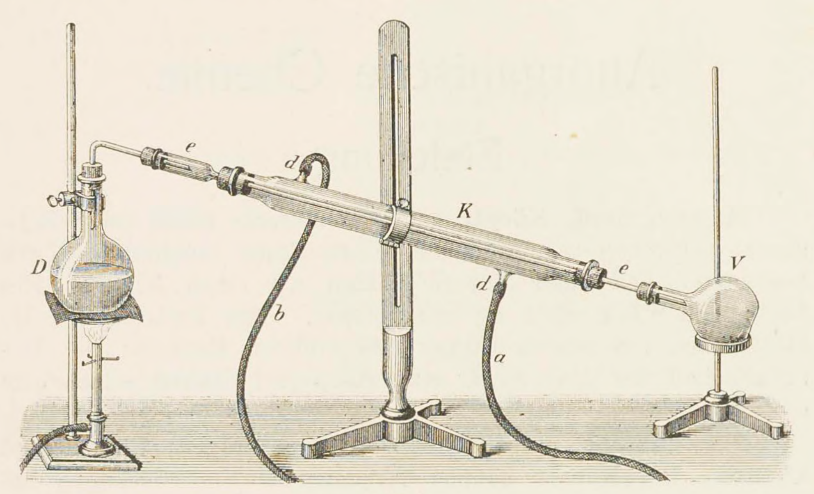


Fig. 1.

Wird in dem Glasgefäß D (Kolben, Fig. 1), das auf einem Drahtnetz steht, Wasser zum Kochen erhitzt, so gelangt der Dampf durch ein engeres gebogenes Glasrohr in das am oberen Ende erweiterte Rohr e e. Das erstere ist mittels Korkstopfen luftdicht in dem Kolben und in dem Rohre e e befestigt. Das letztere ist von einem weiteren Rohr d d umgeben, oben und unten durch Stopfen in demselben befestigt. In dieses läßt man durch die Leitung a kaltes Wasser zu- und durch b wieder abfließen. Es ist daher das Rohr e e von kaltem Wasser umgeben und der Wasserdampf, welcher durch dasselbe streicht, wird abgekühlt. Dadurch geht er in flüssiges Wasser über, das sich in dem Gefäße V, welches als Vorlage bezeichnet wird, ansammelt.

Man nennt die Überführung eines flüssigen Körpers in den gasförmigen Zustand und die Zurückverwandlung des Gases in die Flüssigkeit eine Destillation. In obigem Versuche wurde Wasser destilliert und in der Vorlage destilliertes Wasser erhalten. Den ganzen Apparat bezeichnet man als einen Destillationsapparat. Jeder solche Apparat besteht im wesentlichen aus

drei Teilen, die sehr verschiedenes Aussehen haben können, aber immer denselben Zweck erfüllen; nämlich 1. Erhitzungsgefäß (D), 2. Kühlgefäß (K), auch Kühler, in obiger Form von Liebig angewendet, daher Liebigscher Kühler genannt, 3. Vorlage (V).

Bei der Destillation gehen also keine chemischen Veränderungen vor sich, sondern nur physikalische. Sie ist aber eine Operation, die häufig vom Chemiker vorgenommen wird.

Gasförmiges Wasser ist derselbe Stoff wie flüssiges oder festes.

Ein chemischer Prozeß findet statt, wenn Eisen an der Luft liegt. Es verwandelt sich dann allmählich in einen braungelben, leicht zerreiblichen Körper, es rostet. Der Rost ist kein Eisen mehr, auch kann daraus nicht etwa durch einfaches Erhitzen oder Abkühlen wieder Eisen erhalten werden. Es ist aus dem Eisen eine andere, neue Substanz entstanden.

Eine weitere chemische Veränderung geht vor sich, wenn ein inniges Gemenge von 4 Gew.-Tl. Schwefel und 7 Gew.-Tl. Eisenpulver in einem unten zugeschmolzenen Glasrohr, in einem sogenannten Probe- oder Reagensrohr, gelinde erhitzt wird (Fig. 2).

Fig. 2.

Es beginnt dann an der erhitzten Stelle ein Erglühen, das sich durch die ganze Masse hindurch mit Lebhaftigkeit fortpflanzt, ohne daß fernerhin Erhitzen nötig ist. Dabei entsteht eine neue Substanz, die weder Eisen noch Schwefel ist.

Mechanisches Gemenge. Werden vor dem Erhitzen die beiden Körper auch noch so lange zusammengerieben, so wird es uns, wenn auch nicht mit freiem Auge, so doch unter dem Mikroskop gelingen, Schwefelkörnchen neben Eisenkörnchen zu entdecken, oder wir können den leichteren Schwefel mit Wasser von dem viel schwereren Eisen abschlämmen. Schwefel und Eisen werden hierbei nicht verändert, sie befinden sich in feiner Verteilung nebeneinander. Es ist auf diese Weise nur ein mechanisches

Gemenge von Schwefel und Eisen entstanden, aber keine neue Substanz.

Nach dem Erhitzen gelingt es uns aber durch keines der erwähnten Hilfsmittel, in dem neuen Körper Schwefel oder Eisen zu entdecken; sie sind als solche nicht mehr vorhanden.

Wird Quecksilberoxyd, ein rotes Pulver, erhitzt, so färbt es sich zunächst dunkel, dann entstehen aber daraus zwei verschiedenartige neue Körper, nämlich ein metallglänzender flüssiger — Quecksilber — und ein farbloser gasförmiger — Sauerstoff.

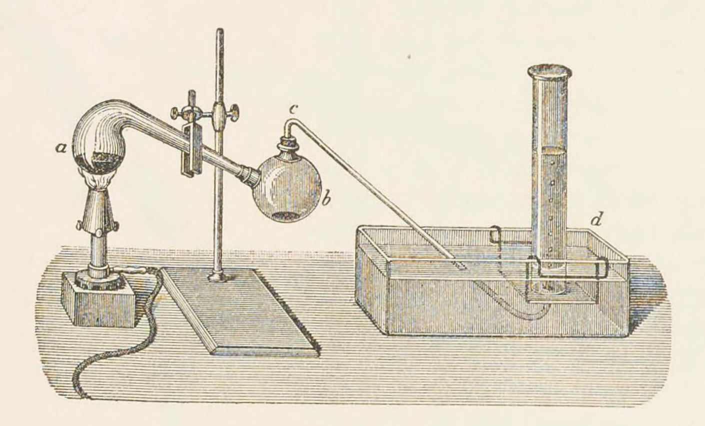


Fig. 3.

Man kann dazu den in Fig. 3 abgebildeten Apparat benützen. a ist eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glas. Dieselbe ist luftdicht mit der Glaskugel b verbunden. In einer zweiten Öffnung der letzteren ist gleichfalls luftdicht das Gasleitungsrohr c befestigt. Das andere Ende dieses Rohres taucht in einem Glas- oder Blechgefäß, in einer sogenannten pneumatischen Wanne, unter Wasser. Auf der durchlöcherten Brücke derselben steht ein mit Wasser gefüllter, mit der Öffnung nach unten gerichteter Glaszylinder.

Das in der Retorte entstandene Quecksilber verflüchtigt sich zunächst als Dampf und verdichtet sich im Hals der Retorte zu flüssigem Metall, das in der kugelförmigen Vorlage sich ansammelt. Der entstandene Sauerstoff entweicht aus dem Gasleitungsrohr, steigt in dem Zylinder in Form von Gasblasen auf und füllt nach und nach denselben an. Bevor das Gas aufgefangen wird, muß man die Gasentwicklung einige Zeit vor

sich gehen lassen, damit alle Luft aus dem Apparat verdrängt wird. Am Schluß des Versuches ist das Gasleitungsrohr zuerst aus dem Wasser zu nehmen.

Der Sauerstoff ist unsichtbar wie die Luft, unterscheidet sich aber davon wesentlich dadurch, daß ein glimmender Span in demselben entflammt und lebhaft verbrennt. Es wird zu diesem Zweck der Zylinder unter Wasser mit einer Glasplatte verschlossen und umgekehrt.

Aus dem roten Quecksilberoxyd sind also auf diese Weise zwei ganz verschiedene neue Körper entstanden, nämlich Quecksilber und Sauerstoff, es ging ein chemischer Prozeß vor sich.

Elemente (Grundstoffe). Versucht man nun aus dem Quecksilber oder Sauerstoff, ähnlich wie aus dem Quecksilberoxyd, verschiedene Körper darzustellen, so ist dies bis jetzt auf keine Weise möglich. Man nennt solche Substanzen, wie den Sauerstoff oder das Quecksilber, einfache Stoffe, Grundstoffe oder Elemente. Ein Element ist also ein solcher Körper, aus dem man bis jetzt keine verschiedenartigen anderen Substanzen mehr darstellen kann.

Chemische Verbindungen. Körper aber, wie das Quecksilberoxyd, heißen zusammengesetzte oder chemische Verbindungen; aus denselben können verschiedenartige andere Substanzen hergestellt werden.

Alle in der Natur vorkommenden Körper sind entweder Elemente oder chemische Verbindungen. Während die Zahl der Elemente eine beschränkte ist — man kennt bis heute etwa 80, von welchen aber nur eine viel geringere Anzahl größere Wichtigkeit hat — ist die Zahl der chemischen Verbindungen eine ungeheuer große. Alle bestehen oder sind zusammengesetzt aus den Elementen.

Auch Eisen und Schwefel sind Elemente, während der Körper, welcher beim Erhitzen eines Gemenges beider entsteht, eine chemische Verbindung ist. Vor dem Erhitzen bilden Eisen und Schwefel ein mechanisches Gemenge, nach dem Erhitzen dagegen ist das Eisen mit dem Schwefel chemisch verbunden.

Zersetzung und Verbindung. Von dem Quecksilberoxyd sagt man, es zersetzt sich beim Erhitzen oder es findet eine Zersetzung statt.

Schwefel und Eisen verbinden sich beim Erhitzen zu Schwefeleisen. Dabei wurde beobachtet, daß ein starkes Erglühen oder eine bedeutende Temperaturerhöhung auftritt. Die Bildung einer chemischen Verbindung geht sehr häufig unter Wärmeentwicklung vor sich.

Analyse und Synthese. Die Zerlegung einer chemischen Verbindung in ihre Bestandteile bezeichnet man auch als Analyse; die Darstellung einer Verbindung aus den Elementen oder aus ihren Bestandteilen nennt man eine Synthese.

Chemische Prozesse durch Wärme, Elektrizität und Licht bedingt. Bei der Bildung des Schwefeleisens und bei der Zersetzung des Quecksilberoxyds mußte erwärmt werden, es war also Wärme nötig, damit diese chemischen Prozesse stattfanden. In ähnlicher Weise wird noch eine Reihe von chemischen Veränderungen durch die Wärme veranlaßt. Eine andere Kraft, welche gleichfalls eine große Zahl von chemischen Prozessen bedingt, ist die Elektrizität. Der elektrische oder galvanische Strom zersetzt die meisten der chemischen Verbindungen, veranlaßt aber auch manche Elemente, sich zu vereinigen. Auch das Licht bewirkt verschiedene chemische Vorgänge.

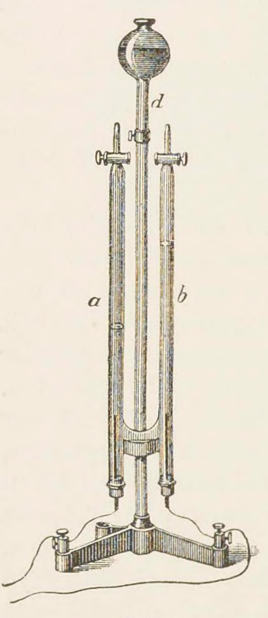


Fig. 4.

Zersetzung angesäuerten Wassers durch den galvanischen Strom. Wird der galvanische Strom durch Wasser geleitet, das mit etwa $^1/_{10}$ seines Gewichtes Schwefelsäure vermengt ist, so wird es in seine Bestandteile zersetzt. Man kann dazu den in Fig. 4 abgebildeten Apparat benützen.

Die beiden Röhren a und b sind oben mit Hähnen versehen. Am untern Teil stehen sie mit einem kurzen Querrohr in Verbindung, an welches das längere Rohr d mit Kugeltrichter angeschlossen ist. Unten sind die Röhren a und b offen. In diese Öffnungen passen Stopfen mit Stiften aus Gaskohle (Elektroden), mit letzteren wird die Stromquelle verbunden, der eine mit dem positiven, der andere mit dem negativen Pol derselben; sie leiten den galvanischen Strom in die betreffende Flüssigkeit. Wird das mit Schwefelsäure vermischte Wasser in den Trichter von d gegossen, die Hähne von a und b geschlossen, sobald die Röhren mit der Flüssigkeit gefüllt sind, und die Elektroden mit der Stromquelle (etwa 3 Bunsen-Elemente) verbunden, so sehen wir in beiden Röhren Glasbläschen aufsteigen, die sich darin ansammeln. Nach einiger Zeit hat sich in dem einen Rohr doppelt so viel Gas angesammelt

als im andern. Lassen wir das Gas mit geringerem Volumen durch den obern Hahn ausströmen und halten ihm einen glimmenden Holzspan entgegen, so entflammt dieser — es ist Sauerstoff. Läßt man das andere Gas ausströmen und entzündet dasselbe, so verbrennt es. Dieses Gas ist Wasserstoff. Es ist also das mit Schwefelsäure versetzte Wasser durch den galvanischen Strom in Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt worden und zwar in 1 Volumen Sauerstoff und 2 Volumen Wasserstoff, daher entsteht auch das Wasser, wenn je 1 Volumen Sauerstoff und 2 Volumen Wasserstoff miteinander sich verbinden.

Zersetzung des Salzsäuregases durch den galvanischen Strom. Auch die Salzsäure, d. i. eine Auflösung von Salzsäuregas in Wasser, wird durch den galvanischen Strom zersetzt. Bringt man in den obigen Apparat Salzsäure, die etwa 21 % Salzsäuregas enthält, so findet gleichfalls in beiden Röhren Gasentwicklung statt (dabei sind 5—6 Bunsen-Elemente und am besten Elektroden aus Graphit anzuwenden). Schließt man die Hähne an a und b, nachdem die Zersetzung etwa 45—50 Minuten gedauert hat, so wird nach einer bestimmten Zeit in beiden Röhren ein gleiches Volumen von Gas sich angesammelt haben. Das eine ist farblos und brennbar, es ist Wasserstoff; das andere ist schwach grünlichgelb und unangenehm riechend, es ist das gasförmige Element Chlor. Das Salzsäuregas wird also durch den galvanischen Strom in Wasserstoff und Chlor zersetzt und zwar in 1 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Chlor; daher entsteht das Salzsäuregas oder der Chlorwasserstoff auch, wenn sich je 1 Volumen Wasserstoff mit 1 Volumen Chlor verbindet. (Da das Chlor im Wasser etwas löslich ist, dürfen bei diesem Versuche die Gase erst aufgefangen werden, wenn sich die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt hat.) Man bezeichnet die Zersetzung einer chemischen Verbindung mittels des galvanischen Stromes als Elektrolyse.

Moleküle. Zum besseren Verständnis der chemischen Vorgänge müssen wir uns zunächst die Vorstellung aneignen, welche man sich über den Aufbau von Körper- oder Stoffmassen gebildet hat.

Die Physik lehrt uns, daß jeder Körper teilbar ist, daß man ihn durch Schlagen, Stoßen, Reiben usw. in kleinere Teilchen zerlegen kann. Es drängt sich nun die Frage auf, ob diese Teilung eines Körpers beständig fortgesetzt werden könne oder ob wir schließlich an eine Grenze gelangen, d. h.

zu so kleinen Teilchen, die nicht mehr teilbar sind, ohne die Substanz des Körpers zu verändern. Allgemein wird die Annahme gemacht, daß die Teilbarkeit eine begrenzte sei, daß man schließlich auf Teilchen stößt, die nicht mehr teilbar sind. Die kleinsten Teilchen, die von einem Körper hergestellt oder für sich bestehend gedacht werden können, heißt man Moleküle (auch Molekeln, von molecula, kleine Masse). Dieselben sind äußerst klein, auch mit dem besten Mikroskop können sie nicht gesehen werden. Jedes Stäubchen in der Luft besteht noch aus einer großen Zahl von Molekülen; jedes, selbst das kleinste Körnchen Eisen besteht aus einer großen Zahl von Eisenmolekülen, ebenso wie jedes Schwefelkörnchen aus einer großen Zahl von Schwefelmolekülen. Die Kraft, welche die Moleküle zu Körperstücken zusammenhält, nennt man Kohäsionskraft, die aber nur auf äußerst geringe Entfernung wirkt. Die einzelnen Moleküle eines Körperstückes liegen nicht dicht aneinander, wenigstens nicht so, daß das eine das andere direkt berührt, sondern zwischen denselben ist noch ein wenn auch äußerst kleiner Raum. Am kleinsten sind diese Zwischenräume bei den festen und flüssigen Körpern, größer bei den Gasen. Wird auf ein Gas ein Druck ausgeübt, so wird sein Raum verkleinert, die Moleküle werden gleichsam einander genähert; beim Vermindern des Druckes werden die Abstände der Moleküle wieder größer, das Gas dehnt sich aus. Ähnliche Veränderungen finden beim Abkühlen und Erwärmen eines Gases statt.

Die eben entwickelte Annahme kann nicht sicher bewiesen werden, sie ist daher eine Hypothese, die sich aber auf eine Reihe von Tatsachen stützt.

Verhalten der Gase gegen Druck und Wärme. Das erwähnte Verhalten der Gase bei Temperatur- und Druckänderungen ist bestimmten Gesetzmäßigkeiten unterworfen, welche von großer Bedeutung sind. Bei gleichen Temperaturen sind die Volumina eines Gases den darauf lastenden Drucken umgekehrt proportional. So wird 1 l irgend eines Gases, auf welchem pro 1 qcm der Oberfläche ein Druck von 1 kg lastet, auf $^1/_2$ l zusammengepreßt, wenn man den Druck verdoppelt, auf $^1/_3$ l, wenn man ihn verdreifacht usw.; vorausgesetzt, daß die Temperatur dieselbe bleibt. Bezieht man den Druck wie gewöhnlich auf die Quecksilberhöhe des Barometers, so wird das Volumen eines Gases, welches bei 760 mm Barometerstand 1 l erfüllt, sich auf 2 l vergrößern, wenn der Druck auf 380 mm vermindert, auf 3 l,

wenn der Druck auf 253,3 mm verkleinert wird usw. (Boyle- oder Mariottesches Gesetz.)

Ein weiteres wichtiges Gesetz über die Gase ist das Gay-Lussacsche. Durch Wärmezufuhr werden im allgemeinen sämtliche Körper ausgedehnt. Während die festen und flüssigen sich hierbei verschieden stark ausdehnen, vergrößern sämtliche Gase das gleiche Volumen bei derselben Temperaturerhöhung um gleich viel. Alle Gase dehnen sich um $^1/_{273}$, d. i. das 0,003665-fache ihres Volumens aus, wenn die Temperatur um 1^0 C erhöht wird, vorausgesetzt, daß der Druck derselbe bleibt. Man nennt 0,003665 den Ausdehnungskoeffizienten der Gase.

273 ccm irgend eines Gases von 0^0 vergrößern ihren Raum auf 274 ccm bei 1^0, auf 275 ccm bei 2^0, auf 283 ccm bei 10^0, auf 373 ccm bei 100^0 u. s. f.

Aus diesen beiden Gesetzen folgt ferner, daß der Druck eines Gases um $^1/_{273}$ für je 1^0 Temperaturerhöhung zunimmt, wenn es sich nicht ausdehnen kann. Würden wir die Temperatur von 273 ccm eines Gases von 0^0 auf 1^0 erhöhen, so würde das Volumen um 1 ccm $= ^1/_{273}$ zunehmen, um aber dasselbe auf das Anfangsvolumen zurückzuführen, müssen wir den Druck nach dem Boyleschen Gesetz um $^1/_{273}$ vermehren.

Die Moleküle der Gase sind in beständiger Bewegung, prallen aneinander und an den Wandungen des Gefäßes, in dem das Gas eingeschlossen ist, an und werden gleich elastischen Kugeln wieder nach der entgegengesetzten Wandung zurückgeworfen. Der von den Gasen ausgeübte Druck wird daher durch den Anprall der Moleküle an die Gefäßwandungen hervorgebracht. Die Stöße der Gasmoleküle sind so außerordentlich zahlreich, daß sie nicht wie einzelne Stöße wirken, sondern wie ein ununterbrochener Druck.

Avogadros Hypothese. Aus der Tatsache, daß sämtliche Gase gegen Druckerhöhung und Wärmezufuhr im allgemeinen ein gleiches Verhalten zeigen, sowie aus andern Beobachtungen, die hier nicht weiter auseinandergesetzt werden können, leitete der italienische Physiker Avogadro eine nach ihm benannte Hypothese ab, welche lautet: Gleiche Volumina von Gasen enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleich große Anzahl von Molekülen. 1 l Wasserstoff enthält daher bei derselben Temperatur und demselben Druck ebenso viel Moleküle wie 1 l Chlor oder 1 l Sauerstoff.

Atome. Das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff zu dem gasförmigen Chlorwasserstoff, und zwar findet dabei eine

bestimmte Gesetzmäßigkeit statt. Es verbindet sich jederzeit 1 Volumen (1 l) Chlor mit 1 Volumen (1 l) Wasserstoff zu 2 Volumen (2 l) Chlorwasserstoff, was etwa in folgender Weise veranschaulicht werden kann:

Chlor		Wasserstoff		Chlorwasserstoff
1 Vol.	+	1 Vol.	=	2 Vol.

Nach der Avogadroschen Hypothese enthält 1 l Chlor ebenso viele Chlormoleküle wie 1 l Wasserstoff Wasserstoffmoleküle und 1 l Chlorwasserstoff Chlorwasserstoffmoleküle, daher werden die entstandenen 2 l Chlorwasserstoff zweimal so viel Moleküle enthalten. Wir wissen nicht, wie viel Moleküle in 1 l Chlor enthalten sind, allein wir können die Annahme machen, es seien 10 Millionen darin — jedenfalls ist die Zahl derselben in Wirklichkeit vielmals größer —, dann haben wir in dem Liter Wasserstoff 10 Mill. Wasserstoffmoleküle und in den 2 l Chlorwasserstoff 20 Mill. Chlorwasserstoffmoleküle. Jedes der letzteren muß aber wenigstens 1 Teilchen Chlor und 1 Teilchen Wasserstoff enthalten, also müssen 20 Millionen solche Chlor- und 20 Millionen solche Wasserstoffteilchen vorhanden sein, die schon von vornherein in den Chlor- und Wasserstoffmolekülen enthalten sind. Daher müssen in den 10 Mill. Chlormolekülen 20 Millionen noch kleinere Chlorteilchen und in den 10 Mill. Wasserstoffmolekülen 20 Millionen noch kleinere Wasserstoffteilchen enthalten sein, oder es muß jedes Chlormolekül wenigstens aus zwei noch kleineren Chlorteilchen und jedes Wasserstoffmolekül aus zwei noch kleineren Wasserstoffteilchen bestehen.

In ähnlicher Weise wurde auch für verschiedene andere gasförmige Elemente nachgewiesen, daß die Moleküle aus noch kleineren Teilchen bestehen.

Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Wasser, und zwar immer so, daß 1 l Sauerstoff sich mit 2 l Wasserstoff zu 2 l gasförmigem Wasser oder Wasserdampf verbindet:

Sauerstoff		Wasserstoff		Wasser
		1 L		
1 L	+		=	2 L
		1 L		

Nehmen wir als Beispiel wieder an, daß in 1 l Sauerstoff 10 Mill. Sauerstoffmoleküle enthalten sind, so sind in den 2 l Wasserstoff 2 . 10 = 20 Mill. Wasserstoffmoleküle und in den 2 l Wasserdampf 20 Mill. Wassermoleküle enthalten. Von dem Wasserstoff wurde oben nachgewiesen, daß jedes Molekül aus 2 noch kleineren Teilchen besteht, wir haben daher 2 . 20 = 40 Mill. solcher Wasserstoffteilchen. In jedem Molekül Wasser sind daher 2 solcher kleineren Wasserstoffteilchen. Von dem Sauerstoff ist aber in jedem Molekül Wasser wenigstens 1 Teilchen Sauerstoff enthalten, also in den 20 Mill. Wassermolekülen 20 Mill. solcher Sauerstoffteilchen, diese müssen aber auch schon von vornherein in den 10 Mill. Sauerstoffmolekülen vorkommen.

Daher muß jedes Sauerstoffmolekül wenigstens aus zwei noch kleineren Teilchen bestehen.

Von dem Schwefeleisen, welches durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefel und Eisen erhalten wird, können wir annehmen, daß jedes Molekül aus je 1 Teilchen Eisen und Schwefel bestehe.

Die Moleküle der Verbindungen sowohl als auch diejenigen der Elemente bestehen aus noch kleineren Teilchen, die man Atome (von atomos, unzerschneidbar) nennt. Dieselben können durch keine Kraft mehr weiter verändert oder zerlegt werden. Während die Moleküle im freien Zustand auftreten können, kommen die Atome im allgemeinen nur verbunden miteinander vor. Ein Atom ist der kleinste Teil eines Elementes, der bei chemischen Vorgängen zur Wirkung kommt. Die Moleküle der Elemente bestehen in der Regel aus 2 Atomen, wie wir oben dies beim Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff gesehen haben. Es läßt sich dies bei gasförmigen Elementen und bei solchen, die ohne besondere Schwierigkeiten in den Gaszustand überführbar sind, ermitteln. Außerdem stehen uns in manchen Fällen noch andere Mittel zur Verfügung, um über die Anzahl der Atome in den betreffenden Molekülen Anhaltspunkte zu gewinnen. In vielen Fällen, besonders bei Elementen im festen Zustande, ist es uns bis jetzt nicht möglich, über die Anzahl der Atome im Molekül sicher zu entscheiden. Von obiger Regel gibt es mehrfache Ausnahmen, wie beim Quecksilber und Zink, welche in Dampfform, also bei ziemlich hoher Temperatur, aus freien Atomen bestehen, und beim Phosphor, dessen Dampf aus Molekülen gebildet wird, die vier Phosphoratome enthalten.

Die Moleküle der chemischen Verbindung bestehen wenigstens

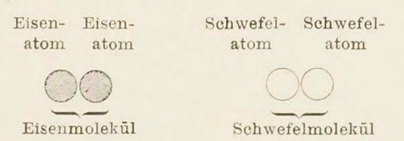
aus 2 Atomen, wie der Chlorwasserstoff, können aber auch 3, 4, 10 und mehrere Atome enthalten.

Affinität, chemische Verwandtschaft. Die Atome werden durch eine besondere Kraft zu einem Molekül zusammengehalten, welche man Affinität oder chemische Verwandtschaft nennt. In dem Chlorwasserstoffmolekül wird also das Chloratom durch die Affinität mit dem Wasserstoffatom verbunden, beide Atome haften vermöge dieser Kraft aneinander. Dieselbe ist zwischen den Atomen verschiedener Elemente verschieden groß und wirkt bloß auf äußerst kleine Entfernung; sollen daher zwei Elemente sich miteinander verbinden, so müssen sie in innige Berührung kommen.

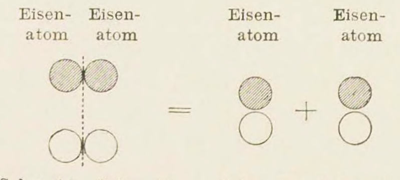
Solange die Moleküle eines Körpers unverändert bleiben, so lange bleibt auch seine Substanz unverändert, so lange behält er dieselben Eigenschaften. Werden aber die Moleküle verändert, so entstehen neue Körper mit ganz anderen Eigenschaften.

In welcher Weise werden die Moleküle verändert, wenn ein Gemenge von Eisen und Schwefel erhitzt wird?

Jedes Eisenmolekül können wir uns aus zwei Eisenatomen, die durch die Affinität miteinander verbunden sind, ebenso jedes Schwefelmolekül aus zwei Schwefelatomen zusammengesetzt vorstellen. Über die Form und Größe der Atome läßt sich nichts Sicheres aussagen, allein zur besseren Veranschaulichung ist es uns wohl erlaubt, für dieselbe Kugelform anzunehmen. In vielmals vergrößertem Maßstab würde uns dann folgendes Bild eine Vorstellung von dem Eisen- und Schwefelmolekül geben:



Beim Erhitzen eines Gemenges beider Elemente geht ein Prozeß vor sich, wie er nachstehend veranschaulicht ist:



Vor dem Erhitzen. Nach dem Erhitzen.

Es trennt sich also dabei Eisen- von Eisenatom und Schwefel- von Schwefelatom, und es verbindet sich hierauf je ein Eisen- mit einem Schwefelatom. Dadurch entstehen Moleküle, die anders zusammengesetzt sind wie vor dem Erhitzen, daher auch ein neuer Körper, der nicht mehr die Eigenschaften des Eisens oder Schwefels hat.

Ein Molekül Quecksilberoxyd besteht aus je 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom Quecksilber. Beim Erhitzen tritt nun folgende Veränderung ein:

Quecks.-atom Sauerst.-atom — Quecks.-atom Sauerst.-atom

Quecks.-atom Sauerst.-atom = Quecks.-atom + Sauerst.-atom

2 Moleküle Quecksilberoxyd — 1 Mol. Quecks. + 1 Mol. Sauerst.

Vor dem Erhitzen. Nach dem Erhitzen.

Es kommen hierbei gleichzeitig zwei Moleküle Quecksilberoxyd zur Wirkung. Durch das Erhitzen trennt sich Sauerstoffatom von Quecksilberatom und es verbindet sich dann je 1 Sauerstoffatom mit 1 Sauerstoffatom und 1 Quecksilberatom mit 1 Quecksilberatom. Dadurch entsteht einerseits das Gas, welches wir als Sauerstoff kennen gelernt haben, anderseits das flüssige metallische Quecksilber. Nur wenn Sauerstoffatom mit Sauerstoffatom verbunden ist, erhalten wir den gasförmigen Sauerstoff. Die Atome des Sauerstoffs kennen wir nicht, sie treten nicht für sich auf, ähnlich wie dies bei anderen Elementen der Fall ist. Auch für das flüssige Quecksilber dürfen wir annehmen, daß seine Moleküle aus je 2 Atomen bestehen, obgleich sie im dampfförmigen Quecksilber in die einzelnen Atome gespalten sind.

Wesen der chemischen Vorgänge und Begriff der Chemie. Alle chemischen Vorgänge beruhen auf einer Veränderung in der Zusammensetzung der Moleküle, während letztere bei den physikalischen unverändert bleiben. Die Chemie ist daher die Wissenschaft, welche die Veränderung der Moleküle und die Gesetze, nach denen dieselben verlaufen, kennen lehrt.

Moleküle der Elemente und der chemischen Verbindungen. Wie aus obigen Beispielen zu ersehen ist, bestehen die Moleküle der Elemente aus gleichstoffigen Atomen (Eisen- und Eisen-, Schwefel- und Schwefelatomen), die Moleküle der Verbindungen aber aus verschiedenstoffigen Atomen, wie das

Quecksilberoxyd, welches aus je einem Sauerstoff- und Quecksilberatom besteht.

Aus den angeführten Beispielen folgt ferner, daß sich chemische Verbindungen bilden, wenn sich ein Atom eines Elementes mit einem Atom eines andern verbindet. Es können sich aber auch mit einem Atom eines Elementes 2, 3 und mehrere eines andern verbinden. Im Wasser haben wir z. B. 1 Sauerstoffatom verbunden mit 2 Wasserstoffatomen.

Symbole. Um die chemischen Prozesse in einfacherer Weise auszudrücken, wurde von dem schwedischen Chemiker Berzelius 1818 für jedes Element ein besonderes Zeichen oder ein sogenanntes Symbol gewählt. Diese Symbole sind die Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen der Elemente. Beginnen die Namen zweier Elemente mit dem gleichen Buchstaben, so wird für das Symbol des einen noch ein zweiter Buchstabe hinzugenommen. So ist das Symbol für Sauerstoff O, von Oxygenium, für Schwefel S, von Sulfur, für Wasserstoff H, von Hydrogenium, für Quecksilber Hg, von Hydrargyrum, für Eisen Fe, von Ferrum usw.

Ein Symbol bedeutet zugleich auch 1 Atom des betreffenden Elementes. H heißt daher 1 Atom Wasserstoff, Fe 1 Atom Eisen. Sind in einem Molekül mehrere Atome eines Elements enthalten, so wird die betreffende Zahl unten rechts an das Symbol geschrieben.

H_2 heißt daher 2 Atome Wasserstoff, enthalten in einem Molekül; O_3 bedeutet 3 Atome Sauerstoff, enthalten in einem Molekül.

Eine Anzahl unverbundener Atome eines Elements bezeichnen wir durch Voraussetzung der betreffenden Ziffer vor das Symbol; 3 O bedeutet demnach 3 Atome Sauerstoff, die nicht zu einem Molekül vereinigt sind.

Um auszudrücken, daß zwei Elemente miteinander verbunden sind, werden ihre Symbole nebeneinander geschrieben.

Chemische Gleichungen. Die obenerwähnten Prozesse lassen sich nun mittels folgender, sogenannter chemischer Gleichungen veranschaulichen:

$$\underset{\text{Eisen}}{Fe_2} + \underset{\text{Schwefel}}{S_2} = \underset{\text{Schwefeleisen.}}{2\,FeS}$$

Das Symbol der Verbindung wird auch als die Formel derselben bezeichnet. Die Formel des Schwefeleisens ist daher FeS. Eine größere Zahl von Molekülen drückt man aus, indem man die betreffende Zahl vor die Formel schreibt oder die Formel

in eine Klammer einschließt und die erforderliche Zahl außerhalb derselben rechts unten anschreibt. In einer solchen chemischen Gleichung muß links vom Gleichheitszeichen dieselbe Anzahl der betreffenden Atome vorkommen wie rechts.

Die Zersetzung des Quecksilberoxyds beim Erhitzen kann jetzt in nachstehender Weise ausgedrückt werden:

$$2\,HgO = Hg_2 + O_2$$

2 Mol. Quecksilberoxyd	1 Mol. Quecksilber	1 Mol. Sauerstoff.

Die Zersetzung des Chlorwasserstoffs durch den galvanischen Strom geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,HCl = H_2 + Cl_2$$

2 Mol. Chlorwasserstoff	1 Mol. Wasserstoff	1 Mol. Chlor.

Atom- und Molekulargewicht. Alle Moleküle eines einheitlichen Körpers und auch alle Atome eines und desselben Elementes sind gleich schwer. Wir können zwar nicht das wirkliche Gewicht eines Moleküls oder Atoms bestimmen, aber wir können das Verhältnis finden, in welchem die Gewichte der Moleküle und Atome zu einander stehen. Machen wir die Annahme, daß 1 Atom Wasserstoff 1 wiege, so ist abgerundet ein Atom Sauerstoff 16-, ein Atom Schwefel 32-, ein Atom Eisen 55,5 mal so schwer. Diese Zahlen nennt man die Atomgewichte. Unter dem Atomgewicht eines Elements versteht man also jene Zahl, die uns angibt, wie viel mal schwerer ein Atom des betreffenden Elements ist als ein Atom Wasserstoff. Letzteres wird daher als Einheit angenommen. Auch das Molekulargewicht wird auf das Gewicht eines Atoms Wasserstoff bezogen; es ist daher jene Zahl, die ausdrückt, wie viel mal ein Molekül schwerer als 1 Atom Wasserstoff ist. Da 1 Atom Wasserstoff 1 wiegt und 1 Molekül Wasserstoff 2 Atome enthält, so ist das Molekulargewicht des Wasserstoffs = 2. Da ferner die Moleküle der Elemente in der Regel 2 Atome enthalten, so ist das Molekulargewicht in diesen Fällen doppelt so groß als das Atomgewicht

Das Molekulargewicht des Sauerstoffs ist daher 2 . 16 = 32
„ „ „ Chlors „ „ 2 . 35 = 70
„ „ „ Schwefels „ „ 2 . 32 = 64
usw. usw.

Das Molekulargewicht einer Verbindung ist gleich der Summe der Atomgewichte der im Molekül enthaltenen Atome.

Das Molekulargewicht des Wassers, H_2O, ist daher = 2 + 16 = 18; das des Quecksilberoxyds, HgO, = 198,5 + 16 = 214,5.

Das Molekulargewicht der gasförmigen Elemente und Verbindungen sowie der leicht in den gasförmigen Zustand überführbaren Körper steht in einer sehr einfachen Beziehung zum spezifischen Gewicht des Gases oder Dampfes. Da nach der Avogadroschen Hypothese in gleichen Räumen von Gasen bei denselben Druck- und Temperaturverhältnissen gleich viel Moleküle enthalten sind, so müssen sich die Molekulargewichte wie die spezifischen Gewichte, welche entweder auf Wasserstoff oder Luft bezogen sind, verhalten.

Durch den Versuch finden wir z. B., daß 1 l Sauerstoff 16 mal so schwer wie 1 l Wasserstoff ist. Sind nun im ersteren 10 Mill. Moleküle, so sind auch im letzteren 10 Mill. Moleküle. Es wiegen daher die 10 Mill. Sauerstoffmoleküle 16 mal so viel als die 10 Mill. Wasserstoffmoleküle oder 1 Molekül Sauerstoff 16 mal so viel wie 1 Molekül Wasserstoff. Da letzteres 2 wiegt, so ist das Molekulargewicht des Sauerstoffs 2 . 16 = 32.

Um daher das Molekulargewicht eines Körpers zu finden, hat man das auf Wasserstoff bezogene, durch den Versuch ermittelte spezifische Gewicht seines Dampfes oder des gasförmigen Körpers mit 2 zu multiplizieren. Wurde das spezifische Gewicht auf Luft bezogen, so muß es mit 2 . 14,36 = 28,72 vermehrt werden, um das Molekulargewicht zu erhalten, weil die Luft 14,36 mal schwerer als Wasserstoff ist. Aus diesen Gesetzmäßigkeiten folgt ferner, daß man die Atomgewichte gasförmiger Elemente oder solcher, die in den Gaszustand übergeführt werden können, findet, indem man das spezifische Gewicht des Gases oder Dampfes bestimmt. In allen jenen Fällen, in welchen das Molekül aus 2 Atomen besteht, ist das Atomgewicht gleich dem auf Wasserstoff bezogenen spezifischen Gewicht oder gleich dem halben Molekulargewicht. — Außerdem können die Atomgewichte häufig genauer aus den Gewichtsverhältnissen gefunden werden, in denen sich die Elemente miteinander verbinden. Dabei müssen aber noch bestimmte andere Bedingungen erfüllt sein, worauf hier nicht weiter einzugehen ist.

Gesetzmäßigkeit bei der Verbindung der Elemente. Da sich immer nur Atome der Elemente miteinander verbinden können, einem jeden Atom aber ein bestimmtes Gewicht zukommt, so folgt daraus, daß sich die Elemente nur nach bestimmten unabänderlichen Gewichtsverhältnissen verbinden.

Wie schon erwähnt, verbindet sich der Wasserstoff mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff. So oft nun diese Verbindung untersucht wurde, fand man immer, daß in 100 Gew.-Tl. Chlorwasserstoff

97,24 Teile Cl und
2,76 „ H enthalten sind.

Daraus können wir auch berechnen, wie viel Clor mit 1 Gew.-Tl. Wasserstoff verbunden ist, nach der Proportion:

$$2,76 : 97,24 = 1 : x$$
$$x = 35,22 \text{ od. abger. } 35,2.$$

Mit 1 Gew.-Tl. Wasserstoff verbinden sich daher immer 35,2 Gew.-Tl. Chlor, nicht mehr und nicht weniger. Würden wir versuchen, mit 1 Gew.-Tl. Wasserstoff 40 Gew.-Tl. Chlor zu verbinden, so würden 4,8 Gew.-Tl. davon unverbunden bleiben. Wollten wir mit 1 Gew.-Tl. Wasserstoff weniger als 35,2 Gew.-Tl. Chlor vereinigen, so würde eine entsprechende Menge Wasserstoff übrig bleiben.

Da ferner mit 1 Atom Wasserstoff sich wenigstens 1 Atom Chlor verbindet, 1 Atom Wasserstoff aber 1 wiegt, so ist das Chloratom 35,2 mal so schwer oder es ist 35,2 das Atomgewicht des Chlors.

Das Quecksilberoxyd enthält jederzeit in 100 Gew.-Tl.

92,54 Gew.-Tl. Quecksilber und
7,46 „ Sauerstoff.

Oben haben wir schon das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 16 gefunden. Berechnen wir nun, wie viel Quecksilber mit 1 Atom Sauerstoff verbunden ist, so finden wir aus der Proportion

$$7,46 : 92,54 = 16 : x$$
$$x = 198,5 \text{ Gew.-Tl. Quecksilber.}$$

Vorausgesetzt, daß in dem Quecksilberoxyd 1 Atom Sauerstoff mit 1 Atom Quecksilber verbunden ist, beträgt daher das Atomgewicht des Quecksilbers 198,5.

Das Quecksilber verbindet sich ferner mit Schwefel. Das Schwefelquecksilber enthält immer auf 198,5 Gew.-Tl. Quecksilber 32 Gew.-Tl. Schwefel. Besteht daher das Schwefelquecksilber aus 1 Atom Quecksilber und 1 Atom Schwefel, so ist das Atomgewicht des letzteren = 32.

Das Schwefeleisen, welches man durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefel und Eisen erhält, besteht jederzeit aus 32 Gew.-Tl. Schwefel und 55,5 Gew.-Tl. Eisen oder 1 Atomgewicht Eisen.

Aus diesen Beispielen geht hervor, daß sich die Elemente nur im Verhältnis ihrer Atomgewichte verbinden (Gesetz der konstanten Proportionen).

Einzelne Elemente können sich auch in mehrfachen Verhältnissen verbinden. So ist von dem Eisen noch eine andere Schwefelverbindung bekannt, die auf je 55,5 Gew.-Tl. Eisen 2 mal 32 Gew.-Tl. Schwefel enthält oder auf 1 Atom Eisen 2 Atome Schwefel oder die Formel FeS_2 besitzt. Es verbindet sich also das Eisen mit dem Schwefel auch in dem mehrfachen Verhältnisse des Atomgewichtes (Gesetz der multiplen Proportionen). Allgemein gilt daher das Gesetz: die Elemente können sich nur im einfachen oder mehrfachen Verhältnis ihrer Atomgewichte verbinden.

Das Gewicht der entstandenen Verbindung ist immer gleich der Summe der Gewichte der sich verbindenden Elemente. Es geht weder bei der Bildung noch bei der Zersetzung einer Verbindung etwas verloren.

Stöchiometrie. Nach diesen Gesetzmäßigkeiten können wir verschiedene Berechnungen ausführen, z. B. wie viel Gew.-Tl. eines bestimmten Elementes aus einer gegebenen Menge einer Verbindung erhalten werden usw., was man als Stöchiometrie bezeichnet. Wie viel Gramm Sauerstoff können aus 50 g Quecksilberoxyd durch Erhitzen gewonnen werden? Gemäß der Gleichung:

$$2\,HgO = Hg_2 + O_2 \text{ oder vereinfacht, } \underset{198{,}5+16}{HgO} = \underset{198{,}5}{Hg} + \underset{16}{O}$$

geben je 214,5 g Quecksilberoxyd
16 „ Sauerstoff, daher haben wir die Proportion

$$214{,}5 : 16 = 50 : x$$

$$x = \frac{800}{214{,}5} = 3{,}72 \text{ g Sauerstoff.}$$

In ähnlicher Weise hätte die Menge des Quecksilbers berechnet werden können oder man könnte aus obiger Reaktionsgleichung auch die Menge des Quecksilberoxyds berechnen, die aus einer bestimmten Quantität von Quecksilber entsteht.

Häufig werden chemische Gleichungen, wie wir eben gesehen, vereinfacht, nämlich nur mit der kleinsten ganzen Anzahl der beteiligten Moleküle oder Atome geschrieben. Sie veranschaulichen dann nicht den wirklichen Vorgang, können aber der Bequemlichkeit wegen gewählt werden.

Gesetzmäßigkeit bei den Reaktionen gasförmiger Körper. Gasförmige Elemente vereinigen sich nicht nur nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, sondern auch nach einfachen und bestimmten Volumenverhältnissen (Gesetz von Gay-Lussac und v. Humboldt). Diese wurden für die Bildung des Wassers und des Chlorwasserstoffs oben schon erwähnt. In Symbolen ausgedrückt haben wir dafür folgende Gleichungen:

I. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$
2 Vol. H + 1 Vol. O = 2 Vol. Wasserdampf.

II. $Cl_2 + H_2 = 2HCl$.
1 Vol. Cl + 1 Vol. H = 2 Vol. Chlorwasserstoff.

In den vorstehenden Ausführungen wurde das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit gewählt und die Atomgewichte der übrigen Elemente damit verglichen, wie dies auch der geschichtlichen Entwicklung der Chemie entspricht. Man kann zum Vergleich der Atomgewichte, die ja immer nur relative Zahlen sind, natürlich das Atomgewicht irgend eines Elementes wählen. Schon der schwedische Chemiker Berzelius (1779—1848) hatte zu diesem Zweck das Atomgewicht des Sauerstoffs benützt. Auch jetzt werden die Atomgewichte aus praktischen Gründen wieder auf Sauerstoff bezogen und dessen Atomgewicht zu 16 angenommen. Exakt ausgeführte Versuche haben ergeben, daß sich das Atomgewicht des Wasserstoffs zu dem des Sauerstoffs verhält wie 1 : 15,88, daß also das Atomgewicht des Sauerstoffs nicht genau 16 ist, wenn man das des Wasserstoffs als 1 annimmt. Man ist übereingekommen, das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16 zu setzen, dann ist jenes des Wasserstoffs = 1,008 oder annähernd 1,01. Die auf Sauerstoff bezogenen genauen Atomgewichte werden sich daher von den auf Wasserstoff bezogenen etwas, wenn auch wenig, unterscheiden. Im folgenden sind die Atomgewichte auf das des Sauerstoffs bezogen und dem entsprechend auch die Molekulargewichte.

Einteilung der Elemente. Alle Elemente können in zwei Klassen eingeteilt werden, nämlich:

1. Nichtmetalle (auch Metalloide).
2. Metalle.

Eine scharfe Grenze zwischen beiden Klassen gibt es nicht.

Die folgende Tabelle enthält die bis jetzt mit Sicherheit bekannten Elemente; die fett gedruckten sind die Nichtmetalle, die mit gewöhnlicher Schrift die Metalle, von welchen die häufiger vorkommenden mit einem Stern bezeichnet sind:

Namen	Symbol	Atom-gewicht	Namen	Symbol	Atom-gewicht
*Aluminium . . .	Al	27,1	*Nickel	Ni	58,68
Antimon . . .	Sb	120,2	Niobium	Nb	93,15
Argon	A	39,9	Osmium	Os	190,9
Arsen	As	74,96	Palladium . . .	Pd	106,7
*Baryum	Ba	137,37	**Phosphor** . . .	P	31,0
Beryllium . . .	Be	9,1	*Platin	Pt	195,2
*Blei	Pb	207,10	Praseodym . . .	Pr	140,6
Bor	B	11	*Quecksilber . .	Hg	200,0
Brom	Br	79,92	Rhodium	Rh	102,9
Cadmium	Cd	112,40	Rubidium . . .	Rb	85,45
Caesium	Cs	132,81	Ruthenium . . .	Ru	101,7
*Calcium	Ca	40,1	Samarium . . .	Sa	150,4
Cerium	Ce	140,25	**Sauerstoff** . .	O	16,00
Chlor	Cl	35,46	Scandium . . .	Sc	44,1
*Chrom	Cr	52,0	**Schwefel** . . .	S	32,07
*Eisen	Fe	55,85	**Selen**	Se	79,2
Erbium . . .	Er	167,4	*Silber	Ag	107,88
Fluor	F	19,0	**Silicium** . . .	Si	28,3
Gallium	Ga	69,9	**Stickstoff** . . .	N	14,01
Germanium . .	Ge	72,5	*Strontium . . .	Sr	87,63
*Gold	Au	197,2	Tantal	Ta	181,0
Helium	He	3,99	**Tellur**	Te	127,5
Indium	In	114,8	Thallium	Tl	204,0
Iridium	Ir	193,1	Thorium	Th	232,4
Jod	J	126,92	Titan	Ti	48,1
*Kalium	K	39,1	Uran	U	238,5
*Kobalt	Co	58,97	Vanadin	V	51,6
Kohlenstoff . .	C	12,00	**Wasserstoff** . .	H	1,008
*Kupfer	Cu	63,57	Wismut	Bi	208,0
Lanthan	La	139,0	Wolfram	W	184,0
Lithium	Li	6,94	Ytterbium . . .	Yb	172,0
*Magnesium . .	Mg	24,32	Yttrium	Y	89,0
*Mangan	Mn	54,93	*Zink	Zn	65,37
Molybdän . . .	Mo	96,0	*Zinn	Sn	119,0
*Natrium	Na	23,0	Zirkonium . . .	Zr	90,6
Neodym	Nd	144,3			

Einteilung der Chemie. Befaßt sich die Chemie hauptsächlich mit den Verbindungen und Elementen, die aus dem Mineralreich stammen, so nennt man sie anorganische Chemie.

Lehrt sie besonders Kohlenstoffverbindungen kennen, die aus dem Tier- oder Pflanzenreich stammen oder ähnliche, künstlich dargestellte Substanzen, so heißt man sie organische Chemie.

Ferner unterscheidet man reine Chemie, die vorzugsweise das Vorkommen, die Darstellung, Eigenschaften und das Verhalten der Verbindungen und Elemente kennen lehrt, und angewandte oder technische Chemie oder chemische Technologie, die besonders auf den Nutzen und die Anwendung derselben Gewicht legt.

Spezielle Chemie.

I. Nichtmetalle.

Die Nichtmetalle kann man in folgende Gruppen einteilen:

1. Wasserstoff
2. Chlor- oder Halogengruppe: Chlor, Brom, Jod, Fluor
3. Sauerstoffgr.: Sauerstoff, Schwefel (Selen und Tellur)
4. Stickstoffgr.: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon
5. Bor
6. Kohlenstoffgr.: Kohlenstoff, Silicium.

Sauerstoff (Oxygenium), O, 16.

Vorkommen. Der Sauerstoff kommt von allen Elementen in größter Menge in der Natur vor und auch am meisten verbreitet. Er ist fertig gebildet oder frei in der atmosphärischen Luft enthalten. 21 Volum- oder 23 Gewichtsprozente derselben bestehen aus Sauerstoff, welcher mit Stickstoff vermengt ist. Außerdem kommt er in großen Quantitäten verbunden mit andern Elementen vor, besonders mit Wasserstoff im Wasser, von welchem $^{8}/_{9}$ des Gewichts aus Sauerstoff bestehen, dann in den meisten Gesteinsarten und organischen Körpern.

Darstellung. Man kann ihn auf verschiedene Weise darstellen:

1. Durch Erhitzen von Quecksilberoxyd (s. Einleitung). Statt desselben könnte man auch Silberoxyd nehmen.

2. Aus Braunstein, indem man denselben für sich in einer eisernen Retorte, die mit einem Gasleitungsrohr verbunden ist, stark erhitzt. Der Braunstein ist eine Verbindung des Metalles Mangan (Mn) mit Sauerstoff von der Formel MnO_2. Beim Erhitzen entweicht nur ein Teil des Sauerstoffs nach folgender Gleichung:

$$3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2.$$

Auch durch Erhitzen des Braunsteins mit konzentrierter Schwefelsäure, was aber in einem Glaskolben auszuführen ist, entweicht Sauerstoff.

3. Am häufigsten stellt man ihn aus chlorsaurem Kalium dar. Wird dasselbe in einer schwer schmelzbaren Retorte vorsichtig erhitzt, so schmilzt es zunächst und gibt dann allen Sauerstoff ab:

$$KClO_3 = KCl + 3\,O.$$

Eigentlich kommen gleichzeitig 2 Moleküle des chlorsauren Kaliums zur Wirkung, auch sind in der Gleichung nur die Endprodukte berücksichtigt. Bei niedrigerer Temperatur und in gleichmäßigerer Weise findet diese Zersetzung statt, wenn man dem

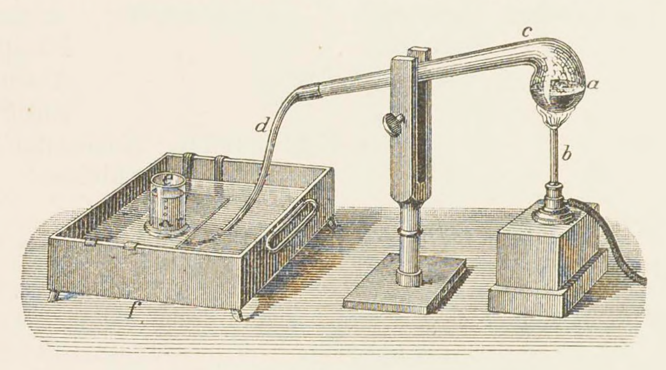


Fig. 5.

chlorsauren Kalium etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ seines Gewichtes Braunstein oder Kupferoxyd hinzusetzt. Letztere Oxyde bleiben dabei unverändert. Eine befriedigende Erklärung für diese Tatsache kann nicht gegeben werden.

Zu dieser Darstellungsweise kann der in Fig. 5 abgebildete Apparat benützt werden. Zweckmäßig verwendet man hierbei eine eiserne oder kupferne Retorte oder einen kupfernen Kolben.

4. Durch Elektrolyse von Wasser, das mit etwa 15 Gew.-

Proz. Natriumhydroxyd oder 10 % Schwefelsäure versetzt ist (s. Einleitung).

5. Sauerstoff kann auch aus der Luft gewonnen werden, allerdings vermengt mit mehr oder weniger Stickstoff.

Linde erdachte zunächst zur Darstellung verflüssigter Luft, aus der man dann leicht Sauerstoff oder sauerstoffreiche Gasgemische erhält, einen sinnreichen Apparat. In demselben wird Luft gleichzeitig einer niederen Temperatur und einem starken Druck ausgesetzt, wodurch sie in den flüssigen Zustand übergeht. Aus der flüssigen Luft vergast sich dann zuerst der flüchtigere Stickstoff, so daß schließlich hauptsächlich flüssiger Sauerstoff zurückbleibt, der dann in gasförmigen Sauerstoff, bezw. in ein sauerstoffreiches Gasgemenge übergeht. Der so erhaltene gasförmige Sauerstoff kommt in Stahlzylindern unter einem Druck von etwa 100 Atm. in den Handel.

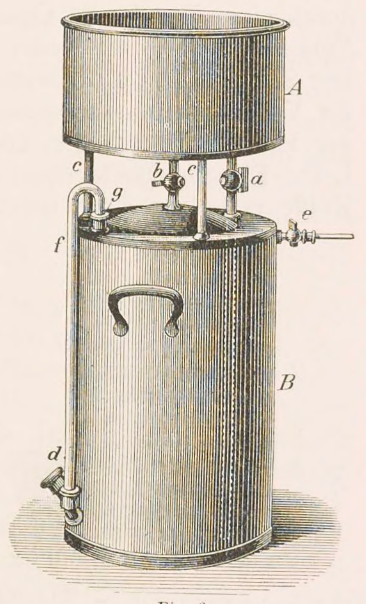


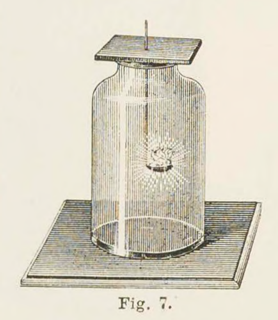
Fig. 6.

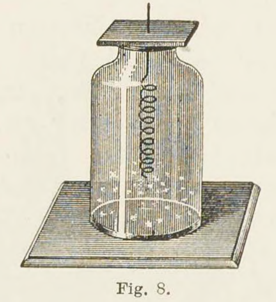
Um größere Mengen von Sauerstoff oder überhaupt von Gasen aufzubewahren, wendet man eigene Gasbehälter an, die auch als Gasometer (eigentlich Gasmesser) bezeichnet werden. Einen solchen zeigt die Fig. 6.

Derselbe besteht aus den beiden kupfernen, zylinderförmigen Gefäßen A und B. Ersteres ist kleiner und oben offen, letzteres größer, geschlossen und der eigentliche Gasbehälter. Die beiden mit Hähnen versehenen Röhren a und b setzen den oberen Zylinder mit dem unteren in Verbindung. Das Rohr a geht bis fast auf den Boden von B, Rohr b dagegen mündet unter der oberen Wandung. f ist ein Wasserstandsrohr, d ein größerer Rohransatz, der mittels Schraubenkapsel luftdicht verschlossen werden kann, e ein mit Hahn versehenes Gasleitungsrohr. Soll der Gasometer gefüllt werden, etwa mit Sauerstoff, so schließt man d und e und füllt beide Zylinder mit Wasser. Durch b entweicht die eingeschlossene

Luft, durch a fließt das Wasser in den unteren Zylinder. Alsdann werden die Hähne von a und b geschlossen und durch d das Gas eingeleitet. Soll ein Glaszylinder mit Sauerstoff aus dem Gasometer gefüllt werden, so setzt man denselben, mit Wasser gefüllt, umgekehrt auf die Öffnung der Röhre b in dem Gefäß A und öffnet hierauf die Hähne an a und b.

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches 1,1053 mal so schwer als die Luft ist. 1 l wiegt bei 0^0 und 760 mm Barometerstand = 1,4291 g. Bei Temperaturen über -118^0 kann er durch keinen noch so großen Druck verflüssigt werden, bei -118^0 aber wird er durch einen Druck von etwas mehr als 50 Atmosphären flüssig. Flüssiger Sauerstoff siedet unter 1 Atm. Druck bei -182^0. Der Sauerstoff ist nicht brennbar, er unterhält aber und befördert die Verbrennung. In reinem Sauerstoff geht die Verbrennung der Körper viel rascher und lebhafter vor sich als wie in der Luft. Ein glimmender Span entflammt im Sauerstoffgas, glühende Kohle verbrennt darin unter Funkensprühen. Wird brennender


Fig. 7.


Fig. 8.

Schwefel in einem eisernen Löffel (Fig. 7) in Sauerstoff gebracht, so verbrennt er mit schön blauer Flamme. Ein kleines Stückchen Phosphor mittelst Filtrierpapier getrocknet, entzündet und in gleicher Weise in Sauerstoff eingeführt, verbrennt mit äußerst starkem Lichte, welches die Augen kaum ertragen können. Eisen oder eine Uhrfeder, die durch ein Stückchen Zündschwamm erhitzt wurden, verbrennen in Sauerstoff unter kräftigem Funkensprühen (Fig. 8). Der Boden der Flasche wird mit einer Sandschicht bedeckt, um das Zerspringen zu verhindern.

Bei diesen Prozessen verbindet sich der Sauerstoff mit den erwähnten Körpern, es entstehen also hierbei Sauerstoffverbin-

dungen, wodurch die Temperatur bis zum Glühen erhöht wird. Er ist atembar und zum Leben der Menschen, Tiere und Pflanzen unbedingt notwendig. In Wasser ist er nur wenig löslich, bei 0° lösen 1000 Volumen Wasser 49 Volumen Sauerstoff. Durch diese Löslichkeit ist das Leben der Wassertiere ermöglicht.

Mit Ausnahme des Fluors verbindet sich der Sauerstoff mit allen übrigen Elementen. Mit vielen vereinigt er sich, wie wir oben gesehen haben, bei höherer Temperatur ohne weiteres, er verbindet sich direkt mit denselben. Die Sauerstoffverbindungen einiger anderer Elemente können nur auf Umwegen oder indirekt dargestellt werden.

Oxydation und Reduktion, Oxyde. Die Vereinigung eines Elementes oder überhaupt eines Körpers mit Sauerstoff nennt man eine Oxydation, die dadurch entstandene Verbindung ein Oxyd. Wird einem Körper Sauerstoff entzogen, so nennt man diesen Vorgang eine Reduktion oder Desoxydation. Beim Verbrennen des Eisens in Sauerstoff findet eine Oxydation statt, es bildet sich dabei ein Eisenoxyd. Wird dem letzteren Sauerstoff entzogen, so erhält man metallisches Eisen, es wird das Eisenoxyd reduziert.

Verbrennung. Ist eine Oxydation von Wärme- und Lichtentwicklung begleitet, so nennt man dies eine Verbrennung. Die gewöhnliche Verbrennung ist daher eine Oxydation unter Wärme- und Lichtentwicklung. Bei der Verbrennung des Holzes, der Kohlen verbindet sich der Sauerstoff der Luft mit den Elementen des verbrennenden Körpers unter Bildung von Wärme und Licht. Nicht jede Oxydation wird aber eine Verbrennung genannt. Liegt Eisen an der Luft, so findet gleichfalls eine Oxydation statt, es geht in Rost über. Dabei nehmen wir keine Licht- und Wärmeentwicklung wahr, daher nennt man diese Oxydation nicht eine Verbrennung. Auch andere chemische Prozesse, bei denen Wärme und Licht erzeugt wird, nennt man Verbrennungen.

In der Luft findet die Verbrennung langsamer statt als im reinen Sauerstoff, weil darin der Sauerstoff durch Stickstoff verdünnt ist.

Entzündungs- und Verbrennungstemperatur. Damit ein Körper zur Verbrennung gelangt, ist eine bestimmte Temperatur nötig. Schwefel können wir bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft liegen lassen oder in Sauerstoff bringen, ohne daß er verbrennt. Erhitzen wir ihn aber auf eine bestimmte Temperatur,

so beginnt eine lebhafte Oxydation, die Verbrennung. Ähnlich ist es bei der Kohle, dem Eisen etc. Die Temperatur, bis zu der ein Körper erhitzt werden muß, damit er zu verbrennen beginnt, heißt man die Entzündungstemperatur. Das Entzünden besteht also in dem Erhitzen eines Körpers bis auf die Entzündungstemperatur. Diese ist bei verschiedenen Körpern sehr verschieden, Phosphor entzündet sich schon bei etwa 45°, Schwefel bei 360°, höher liegt sie bei Kohle und noch höher bei Eisen. Jene Temperatur, welche durch die Verbrennung erzeugt wird, nennt man die Verbrennungstemperatur. Auch diese ist bei verschiedenen Körpern verschieden groß. Zur Verbrennung ist es also nötig, daß der betreffende Körper auf die Entzündungstemperatur erhitzt ist und ferner muß Sauerstoff oder Luft vorhanden sein. Wird ein Körper unter die Entzündungstemperatur abgekühlt, so hört er auf zu brennen. Einzelne glühende Kohlenstückchen, auf eine Metallplatte gebracht, erlöschen alsbald wegen der erfolgenden starken Abkühlung, ebenso ein Kerzenlicht, wenn über dasselbe eine Spirale von stärkerem Kupferdraht gestülpt wird, wie Fig. 9 zeigt.

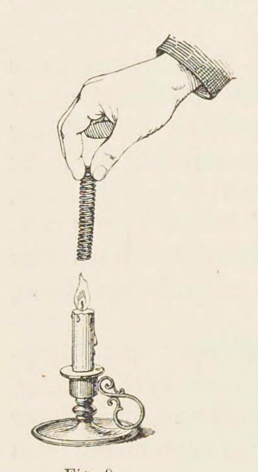


Fig. 9.

Darauf beruht auch das Feuerlöschen mit Wasser. Da ferner zum Verbrennen Sauerstoff nötig ist, so wird ein brennender Körper erlöschen, wenn keine Luft mehr zutreten kann (Feuerlöschen durch Bedecken mit Sand, Erde usw.).

Pyrophore. Körper, bei welchen sich die Verbrennung ohne äußere Erwärmung von selbst einleitet, heißt man Pyrophore. Diese erhitzen sich durch eine lebhafte Oxydation zuerst auf die Entzündungstemperatur. Solche Pyrophore sind besonders manche fein verteilte Metalle, wie Eisen, Blei.

Das Gewicht des Verbrennungsproduktes ist gleich dem Gewicht des verbrannten Körpers, vermehrt um das Gewicht des verbrauchten Sauerstoffs. Es geht also bei der Verbrennung eines Körpers nichts verloren, wie man gewöhnlich anzunehmen geneigt ist, weil der Brennstoff, Kohle, Holz usw., verschwindet. Es entstehen nämlich gasförmige Produkte, welche in die Luft entweichen.

Atmung. Auch der Atmungsprozeß ist von einer Oxydation begleitet.

In den Lungen nimmt das Blut aus der eingeatmeten Luft einen Teil des Sauerstoffs auf und gibt dafür Kohlendioxyd, das ausgeatmet wird, ab. Dadurch geht das venöse Blut in arterielles über, welches in den verschiedenen Geweben des Körpers Kohlenstoff mannigfaltiger Kohlenstoffverbindungen zu Kohlendioxyd oxydiert, das von dem Blute aufgenommen wird und wieder in die Lungen gelangt. Eine Folge dieses Oxydationsprozesses ist die Erhaltung der Körperwärme. Auch die Pflanzen haben Sauerstoff zum Lebensprozeß nötig. Unter dem Einfluß des Lichtes nehmen aber die grünen Pflanzen aus der eingeatmeten Luft vorzüglich das Kohlendioxyd auf, zersetzen dasselbe in kohlenstoffreichere Verbindungen und Sauerstoff, welcher von ihnen ausgeatmet wird. Sie erzeugen unter den genannten Bedingungen weit mehr Sauerstoff als sie verbrauchen. Daher geben sie gewissermaßen der Luft jenen Sauerstoff, welchen ihr die Menschen, Tiere und brennende Körper entziehen, wieder zurück.

Der Sauerstoff ist für die Lebewesen sowie zur Unterhaltung der Verbrennung unbedingt nötig. Ferner wird er verwendet zur Erzeugung hoher Temperaturen.

Einteilung der Oxyde. Es gibt Elemente, die sich nur in einem, und solche, die sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden. Im letzteren Falle sind dann verschiedene Oxyde desselben Elementes bekannt. Dafür sind verschiedene Bezeichnungen je nach dem Gehalt an Sauerstoff gebräuchlich. Das mit dem geringsten Gehalt an Sauerstoff nennt man Oxydul (auch Suboxyd), dann kommt das Oxyd schlechtweg, hierauf das Super- oder Hyperoxyd. Auch die Ausdrücke mono (ein), di (zwei), tri (drei), tetra (vier), penta (fünf) usw. werden zur Bezeichnung der Oxyde verwendet. Das Mangan, Mn, z. B. kann sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden, wie:

MnO	Manganoxydul	oder	Manganmonoxyd
Mn_2O_3	„ oxyd	„	Mangansesquioxyd
MnO_2	„ superoxyd	„	Mangandioxyd
MnO_3	„ — —		Mangantrioxyd.

Außerdem teilt man die Oxyde nach ihrem Verhalten ein in

1. säurebildende,
2. basenbildende,
3. indifferente Oxyde.

Die säurebildenden Oxyde liefern mit den Bestandteilen von Wasser, d. h. mit Wasserstoff und Sauerstoff, verbunden Säuren, die basenbildenden gehen hierbei in Basen über und die indifferenten geben weder ausgesprochene Säuren noch Basen, oder sie verbinden sich überhaupt nicht mit Wasser.

Beim Verbrennen des Schwefels in Sauerstoff bildet sich der Hauptsache nach das Oxyd SO_2, in geringer Menge aber auch das Oxyd SO_3, beide sind säurebildende Oxyde. Kommen sie nämlich mit Wasser zusammen, so verbinden sie sich mit dem Wasserstoff und Sauerstoff desselben und geben Säuren:

I. $SO_2 + H_2O = SO_3H_2$, schweflige Säure;
II. $SO_3 + H_2O = SO_4H_2$, Schwefelsäure.

Auch der Phosphor gibt beim Verbrennen ein säurebildendes Oxyd.

Da man an dem Sauerstoff zuerst beobachtete, daß er solche säurebildende Oxyde liefert, so erhielt er auch den Namen Oxygenium = Säureerzeuger und im Deutschen Sauerstoff. Allein er bildet auch andere Oxyde. Hätten wir das Metall Natrium, Na, im Sauerstoff bei hoher Temperatur verbrannt, so würden wir das Oxyd Na_2O erhalten haben, das sich sehr lebhaft mit Wasser verbindet und dann eine Base gibt; also ist hierbei ein basenbildendes Oxyd entstanden:

$$Na_2O + OH_2 = Na_2O_2H_2 = 2\,NaOH.$$

Die säurebildenden Oxyde sind in der Regel sauerstoffreicher als die basenbildenden.

Säuren. Die Säuren sind dadurch ausgezeichnet, daß sie, in Wasser gelöst, sauer schmecken wie Essig, blaues Lackmuspapier rot und braunes Curcumapapier gelb färben (Versuch mit den Verbrennungsprodukten des Schwefels und Phosphors nach dem Zusammenkommen mit Wasser).

Lackmuspapier wird erhalten, indem man Streifen ungeleimten Papiers mit einer wäßrigen Lösung des Lackmusfarbstoffes, der aus verschiedenen Flechten dargestellt wird, tränkt. Curcumin ist der Farbstoff aus der Curcumawurzel. Wird letztere im zerkleinerten Zustand mit Weingeist behandelt, so geht der Farbstoff in Lösung. Diese wird mit einigen Tropfen einer Base braun gefärbt und dann zur Herstellung von Curcumapapier verwendet. Häufiger benutzt man das gelbe. Färbt eine gelöste Substanz blaues Lackmuspapier rot oder braunes Curcumapapier gelb, so sagt man, sie reagiert sauer.

Unter einer Säure versteht man eine Wasserstoffverbindung, in welcher sich der Wasserstoff leicht ganz oder teilweise durch ein Metall ersetzen läßt. So kann in der Schwefelsäure der Wasserstoff leicht durch Natrium vertreten werden, wie es nachstehend angedeutet ist:

$$H_2SO_4 \quad Na_2SO_4.$$

Basen. Die Basen haben im allgemeinen die Eigenschaft, rotes Lackmuspapier blau oder gelbes Curcumapapier braun zu färben und laugenhaft zu schmecken, vorausgesetzt, daß sie in Wasser löslich sind. Sie sind in der Regel Verbindungen von Metallen mit der Atomgruppe OH, die man auch als Hydroxylgruppe bezeichnet. So bilden die Metalle Natrium und Calcium (Ca) folgende zwei Basen:

$$Na(OH) \quad Ca(OH)_2.$$

Man heißt Verbindungen mit der Hydroxylgruppe allgemein Hydroxyde, daher heißt die erstere Base Natriumhydroxyd, die letztere Calciumhydroxyd. Körper, welche rotes Lackmuspapier blau oder gelbes Curcumapapier braun färben, nennt man basisch oder alkalisch reagierende.

Säure- und Basenanhydride. Viele Säuren verlieren unter bestimmten Bedingungen Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser, es tritt Wasser aus und es entsteht ein Säureanhydrid. Überhaupt bezeichnet man Verbindungen, die unter Wasserabspaltung aus andern gebildet werden, als Anhydride. Die Säureanhydride sind identisch mit den entsprechenden säurebildenden Oxyden. Tritt aus der Schwefelsäure Wasser aus, so entsteht Schwefelsäureanhydrid oder das entsprechende säurebildende Oxyd:

$$H_2SO_4 - H_2O = SO_3 \text{ Schwefelsäureanhydrid.}$$

Auch aus vielen Basen tritt unter bestimmten Bedingungen der Wasserstoff mit der entsprechenden Menge von Sauerstoff als Wasser aus, es entsteht ein Basenanhydrid oder das betreffende basenbildende Oxyd. So verliert das Calciumhydroxyd beim Erhitzen Wasser und geht in das Anhydrid der Base oder Calciumoxyd über:

$$Ca(OH)_2 - H_2O = CaO.$$

Salze. Wird in einer Säure der Wasserstoff teilweise oder ganz durch Metall ersetzt, so entsteht ein Salz. In der Schwefelsäure können z. B. an die Stelle des Wasserstoffs Natrium oder Calcium treten, wobei ein Atom Natrium nur je 1 Atom Wasser-

stoff, 1 Atom Calcium dagegen 2 Atome Wasserstoff ersetzen kann, wie es folgende Formeln andeuten:

$$\underset{\text{Schwefelsäure.}}{H_2SO_4} \quad \underset{\text{Salze der Schwefelsäure.}}{NaHSO_4 — Na_2SO_4 — CaSO_4}$$

Die Bezeichnungen der Salze werden auf verschiedene Weise gebildet. Am einfachsten, indem man aus dem Namen der Säure ein Eigenschaftswort ableitet und dieses der Bezeichnung des betreffenden Metalls voransetzt. Obige Salze werden daher schwefelsaures Natrium, bezw. schwefelsaures Calcium genannt. Ähnlich gibt es schwefelsaures Eisen, Kupfer usw.

Ozon. Läßt man durch Sauerstoff längere Zeit den elektrischen Funken schlagen, so nimmt jener einen eigentümlichen Geruch an und verbindet sich leichter mit andern Körpern, wirkt also stärker oxydierend. Hierbei ist der Sauerstoff verändert worden, ohne daß er sich mit etwas anderem verbinden konnte. In diesem Zustande nennt man ihn Ozon oder auch aktiven Sauerstoff. Durch Erhitzen über 400° wird das Ozon wieder in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt. Bei der Bildung eines bestimmten Volumens Ozon verdichten sich 3 Raumteile Sauerstoff auf 2 Raumteile, die beim stärkeren Erhitzen wieder 3 Raumteile Sauerstoff liefern. Man nimmt daher an, daß im Molekül Ozon 3 Atome Sauerstoff enthalten sind, während im Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs 2 Atome vorkommen:

$$3\,O_2 = 2\,O_3.$$

In sehr geringer Menge kommt es in der Luft vor, besonders in vegetationsreichen Gegenden und am Meere. Man beobachtet es beim Entladen der Elektrisier- oder Influenzmaschine, ferner manchmal bei Gewittern (Blitzgeruch). Außer in oben erwähnter Weise entsteht es bei der Elektrolyse des angesäuerten Wassers, beim raschen Verdunsten von Wasser (Gradieren, Rasenbleiche), ferner bei der Oxydation des Phosphors. Läßt man Phosphorstangen, zur Hälfte mit Wasser bedeckt, in einer Glasflasche liegen, so entsteht Ozon. Zu seiner Darstellung setzt man am besten Sauerstoff oder Luft der sogenannten dunklen Entladung eines Induktionsapparates aus.

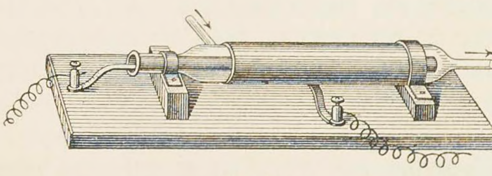


Fig. 10.

Im günstigsten Falle werden etwa 14 % des Sauerstoffs in Ozon übergeführt. Zweckmäßig kann man dazu den in Fig. 10 abgebildeten

Apparat benützen. Von zwei konzentrisch und luftdicht mit einander verbundenen Glasröhren mit dünnen Wänden ist die engere, am einen Ende zugeschmolzene, auf der Innenseite, die weitere außen mit Stanniol belegt. Beide Belage werden mit einem Induktionsapparat verbunden. Trockener Sauerstoff wird in der durch Pfeile angedeuteten Richtung durch den Zwischenraum beider Röhren geleitet. Durch die stattfindende elektrische Entladung wird er teilweise in Ozon übergeführt.

Wegen seiner kräftig oxydierenden Wirkung zerstört es Pflanzenfarben, wirkt stark bleichend. Kommt es mit Jodkalium zusammen, so wird Jod frei gemacht, welches daran erkannt wird, daß Stärkekleister (mit Wasser gekochte Stärke) blau gefärbt wird. Man benützt daher Papierstreifen, die mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister getränkt sind, als Ozonometer zum Nachweis des Ozons in der Luft. Allein die erhaltene Färbung kann auch von andern Verbindungen, die in geringer Menge in der Luft vorkommen, herrühren.

Man benützt das Ozon zum Bleichen und zum Sterilisieren (Töten der schädlichen niederen Organismen) des Wassers.

Geschichtliches. Der Sauerstoff wurde zuerst von Priestley 1771 aus Quecksilberoxyd und fast gleichzeitig von Scheele aus Braunstein dargestellt.

Aufgaben.

1. Wie viel Gramm Sauerstoff und Quecksilber erhält man aus 250 g Quecksilberoxyd?
2. Wie viel Gramm chlorsaures Kalium sind zu 15 g Sauerstoff notwendig und wie viel Chlorkalium erhält man hierbei als Rückstand?
3. Ein Gasbehälter von 25 l Inhalt soll mit Sauerstoff gefüllt werden. Wie viel chlorsaures Kalium ist dazu nötig, wenn eine Temperatur von 0^0 und ein Barometerstand von 760 mm zugrunde gelegt werden?
4. Wie viel Sauerstoff erhält man beim Erhitzen von 75 g Braunstein und wie viel von dem Oxyd Mn_3O_4 unter der Voraussetzung, daß der Braunstein rein ist?
5. Wie viel Liter Sauerstoff bei 20^0 und 720 mm Barometerstand liefern 250 g Kaliumchlorat?

Wasserstoff (Hydrogenium), H (1,008), 1.

Vorkommen. Dieses Element kommt frei nur selten auf der Erde vor. In äußerst geringer Menge ist es in der Luft enthalten. Sehr verbreitet tritt es in Verbindung mit andern Elementen auf. In größter Menge kommt es, verbunden mit Sauerstoff, im Wasser vor, von dem es $^1/_9$ des Gewichts ausmacht. Ferner ist Wasserstoff in vielen Körpern des Tier- und Pflanzenreichs enthalten.

Darstellung. Er kann hauptsächlich dargestellt werden:

1. Durch Elektrolyse von Wasser, das etwa 10 Gew.-Proz.

Schwefelsäure oder 15 Gew.-Proz. Natriumhydroxyd enthält (s. Einleitung).

2. Das Wasser wird durch verschiedene Metalle zersetzt, indem dabei das Metall an die Stelle des Wasserstoffs tritt und letzterer als solcher entweicht. Natrium wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur, Zink und Eisen erst in der Glühhitze darauf ein. Bringt man Natrium mit Wasser zusammen, so findet folgende Reaktion statt:

$$Na_2 + 2HOH = 2NaOH + H_2.$$

Es wird also je ein Atom Wasserstoff der beiden Wassermoleküle durch ein Atom Natrium ersetzt. Dazu kann man den in Fig. 11 abgebildeten Apparat benützen.

Man bringt mittels eines Sieblöffels unter den mit Wasser gefüllten Glaszylinder ein etwa erbsengroßes Stück Natrium, das mit Filtrierpapier vom Steinöl befreit wurde. Der frei werdende Wasserstoff sammelt sich dann in dem Zylinder an. Kalium kann hierzu nicht verwendet werden, weil die Reaktion so lebhaft ist, daß sich der entstandene Wasserstoff entzündet.

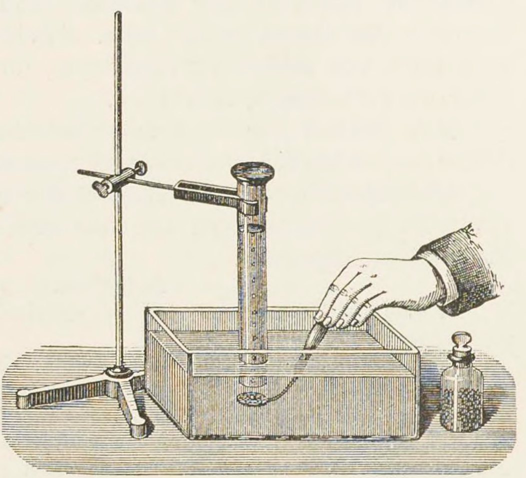


Fig. 11.

Leitet man über Eisendraht, der in einem eisernen Rohr (Flintenlauf) zum Glühen erhitzt wird, Wasserdampf, so wird dem Wasser Sauerstoff entzogen, und es entsteht Wasserstoff nach der Gleichung:

$$4H_2O + 3Fe = \underset{\text{Eisenoxyduloxyd.}}{Fe_3O_4} + 4H_2.$$

An dem andern Ende des Rohres entweicht daher Wasserstoff.

3. Durch Einwirkung verschiedener Metalle, besonders Zink oder Eisen auf verdünnte Schwefelsäure. Es tritt das Metall an die Stelle des Wasserstoffs, der entweicht, und es entsteht ein schwefelsaures Salz des betreffenden Metalls:

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2.$$

Auf diese Weise wird der Wasserstoff am häufigsten dargestellt. Man benutzt hierzu den Apparat, wie ihn Fig. 12 zeigt.

In die Flasche a kommt das Zink, durch das Trichterrohr wird die verdünnte Schwefelsäure (1 Gew.-Tl. Säure auf 3—5 Gew.-Tl. Wasser) gegossen. Der Wasserstoff entweicht durch c und

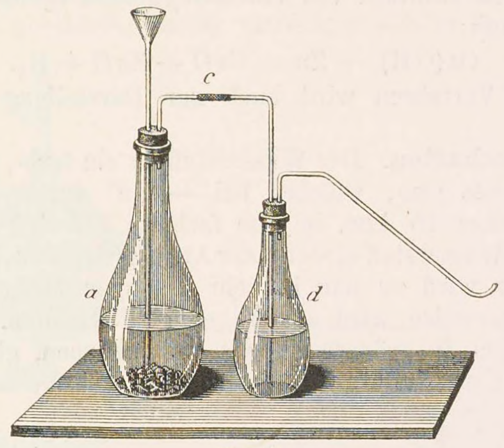


Fig. 12.

geht in der Waschflasche d durch Wasser, um, von mitgerissener Säure befreit, gewaschen zu werden. Soll der Wasserstoff vollständig trocken sein, so kommt in die Waschflasche konzentrierte Schwefelsäure. Zur häufigeren Darstellung des Wasserstoffs benützt man zweckmäßig den sogenannten Kippschen Apparat, wie ihn Fig. 13 zeigt. In der Glaskugel b befindet sich das Zink. Wird der Hahn von e geöffnet, so entweicht der Wasserstoff durch die Waschflasche, ist der Hahn dagegen geschlossen, so sammelt er sich in b an und drängt die Säure von dem Zink zurück durch den langen Hals in die obere Kugel. Der so erhaltene Wasserstoff ist nicht ganz rein, weil das benützte Zink oder Eisen fast immer mit etwas Kohlenstoff verbunden

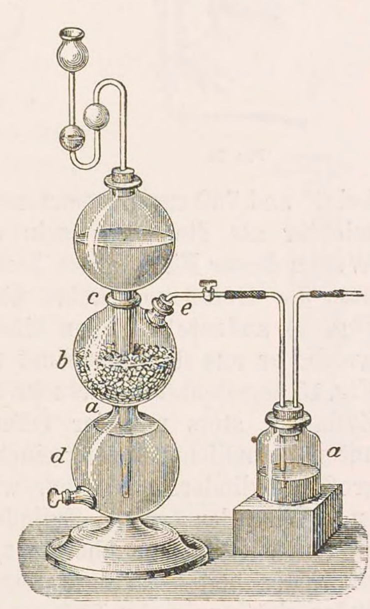
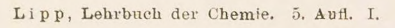


Fig. 13.



ist, und es entstehen dann Kohlenwasserstoffverbindungen, die, wenn auch in sehr geringer Menge dem Wasserstoff beigemengt, demselben einen unangenehmen Geruch verleihen.

4. Durch Erhitzen von Calciumhydroxyd (gelöschtem Kalk) mit Zinkstaub:

$$Ca(OH)_2 + Zn = CaO + ZnO + H_2.$$

Dieses Verfahren wird auch zur Darstellung im großen benützt.

Eigenschaften. Der Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches bei -242^0 durch einen Druck von etwas über 15 Atm. in eine farblose Flüssigkeit übergeht. Der flüssige Wasserstoff siedet unter Atmosphärendruck bei -252^0. Von Wasser wird er nur in sehr geringer Menge aufgelöst. Merkwürdigerweise wird er von einigen Metallen, namentlich von Palladium, in größerer Menge aufgenommen, gleichsam gelöst. Er ist der leichteste aller Körper. 1 l Wasserstoff wiegt

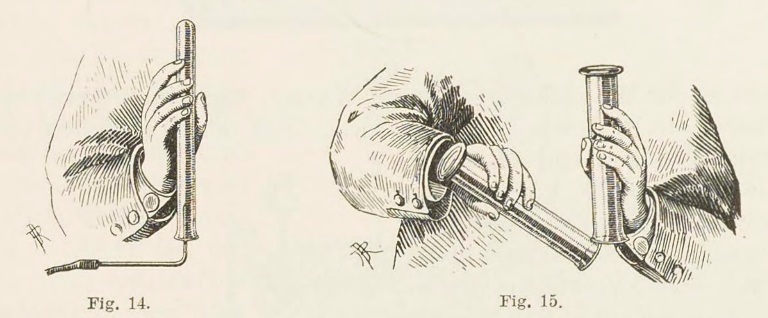


Fig. 14. Fig. 15.

bei 0^0 und 760 mm Barometerstand = 0,09004 g. Er ist 14,36 mal leichter als die Luft; sein spezifisches Gewicht ist 0,0696. Wegen dieser Eigenschaft kann man ihn auch auffangen, indem man das Gefäß umgekehrt über das Gasleitungsrohr hält, wie Fig. 14 andeutet (Füllen eines Kollodiumballons). Ferner entweicht er aus diesem Grund rasch nach oben, wie aus dem in Fig. 15 angedeuteten Versuche folgt. Ein mit Wasserstoff gefüllter Zylinder, stets mit der Öffnung nach unten, wird so an die unten befindliche Öffnung eines zweiten vertikalen, leeren, gleich großen Zylinders gehalten, wie es in der Fig. 15 angedeutet ist. Wird der erstere Zylinder allmählich tiefer gesenkt, bis er dem oberen gegenübersteht, so ist aller Wasserstoff in diesen entwichen und kann darin entzündet werden. Im unteren befindet sich nur mehr Luft.

Er ist brennbar und verbrennt mit schwach leuchtender bläulicher Flamme zu Wasser:

$$H_2 + O = H_2O.$$

Dies läßt sich mittels des in Fig. 16 abgebildeten Apparates zeigen. Das gebildete Wasser verdichtet sich in b. Der aus A

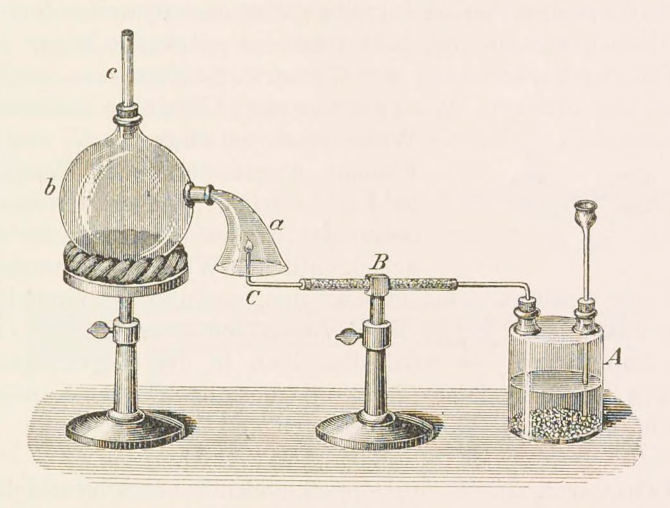


Fig. 16.

entweichende Wasserstoff wird in dem Rohr B durch Chlorcalcium geleitet, um ihn zu trocknen.

Wasserstoff darf nur entzündet werden, wenn er rein ist!! Er ist daher jederzeit vor dem Entzünden zu prüfen, indem er in einem Proberöhrchen aufgefangen und einer Flamme genähert wird; dabei muß er ruhig verbrennen. Die Mündung des Röhrchens muß hierbei bis zur Entzündung nach unten gehalten werden, weil er sonst wegen seiner Leichtigkeit entweicht. Die Verbrennung kann er nicht unterhalten, ebensowenig die Atmung. Eine brennende Kerze erlischt im Wasserstoff, während er selbst sich entzündet, wie Versuch nach Fig. 17 zeigt.

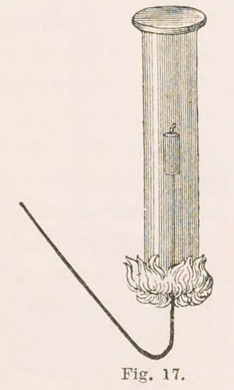


Fig. 17.

Seine Entzündungstemperatur liegt ziemlich niedrig, bei etwa 600°, Platin, besonders fein verteiltes oder sogenannter Platinschwamm, veranlaßt den Wasserstoff, sich

ohne äußere Wärmezufuhr mit Sauerstoff zu verbinden, wobei die Temperatur bis zum Erglühen des Platins und Entzünden des Wasserstoffs gesteigert wird. Auf diesem Verhalten beruht die Einrichtung der Döbereinerschen Zündmaschine, die besonders früher vor dem Gebrauch der Zündhölzer benützt wurde. Gegen Platinschwamm strömt in derselben Wasserstoff, wodurch ersterer zum Glühen kommt und dann letzterer entzündet wird.

Bei der Verbrennung des Wasserstoffs wird eine sehr hohe Temperatur erzeugt. Wird der aus einer Glasröhre ausströmende Wasserstoff entzündet, so zeigt die Flamme wegen der hohen Temperatur bald eine Färbung, die von den Bestandteilen des Glases herrührt; die Farbe der eigentlichen Wasserstoffflamme kann daher nur deutlich beobachtet werden, wenn er aus einer Platinspitze ausströmt. Leitet man Wasserstoff über erhitzte Oxyde, z. B. Kupferoxyd, so wird denselben in der Regel Sauerstoff entzogen, er wirkt daher als Reduktionsmittel. Aus Kupferoxyd entsteht hierbei metallisches Kupfer und Wasser:

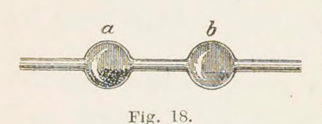
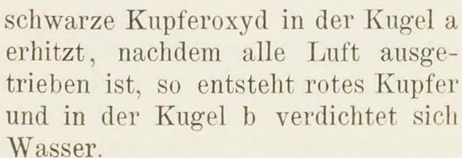


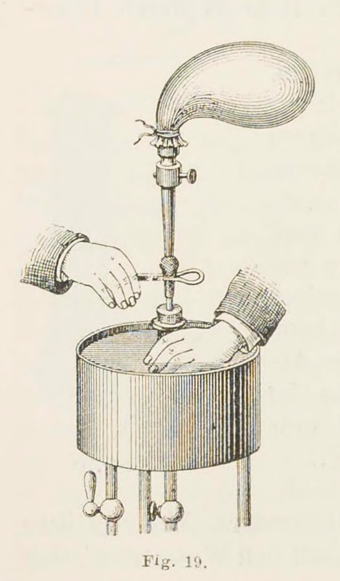
Fig. 18.

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O.$$

Leitet man durch ein Doppelkugelrohr aus schwer schmelzbarem Glas, Fig. 18, trockenen Wasserstoff und wird das schwarze Kupferoxyd in der Kugel a erhitzt, nachdem alle Luft ausgetrieben ist, so entsteht rotes Kupfer und in der Kugel b verdichtet sich Wasser.



Knallgas. Während reiner Wasserstoff ruhig verbrennt, können die gefährlichsten Explosionen eintreten, wenn mit Luft oder Sauerstoff gemischter Wasserstoff entzündet wird. Besonders stark sind dieselben, wenn auf 1 Volumen Sauerstoff 2 Volumen Wasserstoff treffen. Man nennt ein solches Gemisch Knallgas. Entzündet, verbrennt dasselbe durch die ganze Masse hindurch momentan zu Wasserdampf, welcher infolge der entstandenen hohen Temperatur sich zunächst stark ausdehnt, dann aber


Fig. 19.

sogleich verdichtet wird. In den so entstandenen leeren Raum stürzt hierauf die Luft mit Gewalt hinein. Benützt man Knallgas, das man etwa in eine Schweinsblase gefüllt hat, die mit einer Hahnröhre versehen ist, wie Fig. 19 andeutet, zur Herstellung von Seifenblasen in einer starken Reibschale und entzündet dieselben, so verbrennen sie mit heftigem Knall. Man kann zu diesem Zweck das Knallgas auch in einer mit Teilung versehenen Aspiratorflasche herstellen, deren beide Rohrleitungen mit gutschließenden Glashähnen versehen sind.

Der Wasserstoff verbindet sich mit allen Nichtmetallen, teils direkt, teils indirekt.

Anwendung. Wegen seiner Leichtigkeit benützt man ihn zum Füllen von Luftballons. Ferner dient er als Reduktions-

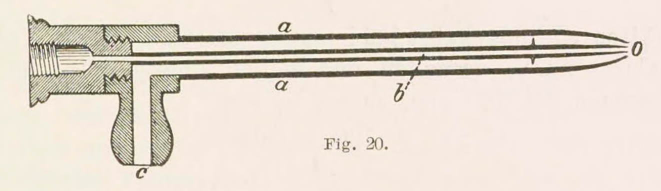


Fig. 20.

mittel. Die Wasserstoffflamme dient zum Löten, besonders größerer Bleiplatten. Bläst man in die Wasserstoffflamme Luft oder noch besser Sauerstoff, so erhält man die höchste Temperatur, welche durch Verbrennung erzeugt werden kann. Man bezeichnet dies als die Knallgasflamme, die zum Schmelzen von Platin, dessen Schmelzpunkt sehr hoch liegt, zum Durchschneiden und Durchbohren und auch zum Zusammenschweißen von Metallen (autogenes Schweißen) benützt wird. Dabei dürfen Wasserstoff und Sauerstoff nur an der Verbrennungsstelle zusammenkommen, wie dies mittels des Daniellschen Hahnes, Fig. 20, erreicht wird.

Derselbe besteht aus zwei konzentrischen Röhren, der inneren b und der äußeren a. Durch erstere wird Sauerstoff eingeblasen, durch letztere von c aus Wasserstoff eingeleitet, beide kommen bei o, an der Basis der Flamme, zusammen. Wird mittels dieser Flamme ein Kreidezylinder erhitzt, so glüht er so lebhaft, daß er ein sonnenähnliches Licht verbreitet, das früher unter dem Namen Drummondsches Kalklicht als Signallicht auf Leuchttürmen verwendet wurde.

Geschichte. Der Wasserstoff wurde von Paracelsus im 16. Jahrhundert beobachtet, als eigentümliche Gasart aber zuerst von Cavendish 1766 erkannt.

Allgemeines über Gase.

Ein etwa über Quecksilber abgeschlossenes Volumen eines Gases ändert sich mit dem Druck und mit der Temperatur. Die Gesetzmäßigkeiten, welche dabei stattfinden, drücken uns das Boylesche oder Mariottesche und das Gay-Lussacsche Gesetz aus, die schon in der Einleitung erwähnt wurden. Beim Messen von Gasen sind daher immer Druck und Temperatur zu berücksichtigen. Nimmt ein Gas bei 760 mm Barometerstand das Volumen V_0 ein so wird es bei b mm Barometerstand ein anderes Volumen haben, das mit V_b bezeichnet werden soll. Nach dem Mariotteschen Gesetz haben wir die Proportion

$$V_0 : V_b = b : 760, \text{ also:}$$

$$V_b = \frac{V_0 \cdot 760}{b}.$$

Hätten wir umgekehrt bei b mm Barometerstand das Volumen eines Gases zu V_b gefunden und wollen dieses umrechnen auf das Volumen bei 760 mm, so haben wir

$$V_b : V_0 = 760 : b, \text{ also:}$$

$$V_0 = \frac{V_b \cdot b}{760}.$$

Nach dem Gesetz von Gay-Lussac vergrößert jedes Gas beim Erhitzen um je 1° C sein Volumen um das $^1/_{273}$- oder gleich 0,003 665fache.

Hat also ein Gas bei 0° das Volumen V_0, so nimmt es

bei 1° den Raum $V_0 + V_0 \cdot 0{,}003\,665$
„ 10° „ „ $V_0 + V_0 \cdot 0{,}003\,665 \cdot 10$
„ t° „ „ $V_0 + V_0 \cdot 0{,}003\,665 \cdot t$ ein,

oder wenn wir das Volumen bei t° mit V_t bezeichnen, ist

$$V_t = V_0 + V_0 \cdot 0{,}003\,665 \cdot t$$
$$= V_0\,(1 + 0{,}003\,665 \cdot t).$$

Umgekehrt finden wir das Volumen eines Gases, welches bei t° gemessen V_t beträgt, für 0° aus der Gleichung

$$V_t = V_0\,(1 + 0{,}003\,665 \cdot t), \text{ also:}$$

$$V_0 = \frac{V_t}{1 + 0{,}003\,665 \cdot t}$$

Sind daher Druck und Temperatur gleichzeitig zu berücksichtigen, so wird ein Gas, das bei 0° und 760 mm Barometerstand den Raum V_0 einnimmt, bei t° und b mm den Raum

$$V_t = \frac{V_0 \cdot 760\,(1 + 0{,}003\,665 \cdot t)}{b} \text{ besitzen.}$$

Das Volumen V_0 eines Gases dagegen, welches bei t^0 und b mm Barometerstand das Volumen V_t einnimmt, wird bei 0^0 und 760 mm

$$= \frac{V_t \cdot b}{760\,(1 + 0{,}003\,665 \cdot t)} \text{ sein.}$$

Kondensation. Die Gase gehen unter bestimmten Bedingungen in den flüssigen Zustand über, was man als Verdichtung oder Kondensation bezeichnet. Diese kann bewirkt werden

1. durch Abkühlung,
2. durch Druck,
3. durch Abkühlung und Druck zugleich.

So kann das gasförmige Schwefeldioxyd, welches beim Verbrennen des Schwefels entsteht, in eine Flüssigkeit verwandelt werden, wenn es einem Druck von 3 Atmosphären oder einer Temperatur von -15^0 unterworfen wird. Bei schwer verdichtbaren Gasen, wie Luft, Wasserstoff, verfährt man so, daß man dem genügend abgekühlten und stark zusammengepreßten Gase durch Erniedrigung des Druckes (Ausströmen aus einem Ventil) gestattet, sich rasch auszudehnen; hierbei entzieht ein Teil des Gases dem andern so viel Wärme, daß dieser sich verflüssigt.

Kritische Temperatur. Für jedes Gas gibt es eine bestimmte Temperatur, die kritische Temperatur, oberhalb welcher auch der stärkste Druck nicht imstande ist dasselbe zu verflüssigen. Das gasförmige Kohlendioxyd wird bei 0^0 durch einen Druck von 36 Atmosphären flüssig. Wird flüssiges Kohlendioxyd, das in einem starkwandigen, zugeschmolzenen Glasrohr enthalten ist, durch Eintauchen in Wasser auf 31^0 erwärmt, so verschwindet die Flüssigkeit vollständig und das Glasrohr enthält nur noch gasförmiges Kohlendioxyd. Über 31^0 läßt sich dieses Gas durch keinen noch so großen Druck flüssig machen. Die kritische Temperatur für das Kohlendioxyd ist also 31^0. Früher unterschied man zwischen permanenten und koerziblen (bezwingbaren) Gasen. Erstere, wohin der Sauer- und Wasserstoff gehörten, waren nur im Gaszustand bekannt, letztere dagegen konnte man verflüssigen. Diese Unterscheidung ist jetzt hinfällig geworden. Unter Berücksichtigung der kritischen Temperatur gelingt es jetzt, alle Gase zu verflüssigen. Die kritische Temperatur des Sauerstoffs liegt bei -118^0, jene des Wasserstoffs bei -240^0.

Wird ein verflüssigtes Gas unter den gewöhnlichen Atmosphärendruck gebracht oder der Druck durch Pumpen noch mehr vermindert, so wird die Flüssigkeit rasch in den Gaszustand übergehen, wozu aber Wärme nötig ist, die der Umgebung ent-

zogen wird, weshalb Temperaturerniedrigung eintritt oder Kälte entsteht. So wird durch flüssigen Wasserstoff unter Atmosphärendruck eine Temperatur von — 252°, bei welcher er siedet, erzeugt.

Diffusion. Wird ein mit Wasserstoff gefüllter Zylinder mit der Öffnung nach unten festgehalten, so bleibt der Wasserstoff kurze Zeit darin; nach längerer Zeit ist aber der Wasserstoff verschwunden, seine Moleküle sind gleichsam in die Luft gewandert und der Zylinder ist jetzt nur noch mit Luft erfüllt. Wasserstoff und Luft haben sich, trotz ihres großen Gewichtsunterschiedes, miteinander gemengt, sie sind ineinander eingedrungen. Hätten wir einen Glaszylinder, der über Wasser abgesperrt ist, zuerst zur Hälfte mit Wasserstoff, dann zur andern Hälfte mit Sauerstoff gefüllt, so würde kurze Zeit tatsächlich unten der Sauerstoff und oben wegen des geringen spezifischen Gewichts der Wasserstoff sich befinden. Nach einiger Zeit dringen aber beide Gase ineinander, so daß dann ein gleichmäßiges Gasgemisch den ganzen Zylinder erfüllt. Man heißt diese Erscheinung Diffusion.

Absorption. Die Gase sind häufig in verschiedenen Flüssigkeiten, wie Wasser, löslich oder sie werden davon absorbiert; sie gehen dabei gleichsam in den flüssigen Zustand über. Bei diesem Vorgang wird Wärme frei. Die Gewichtsmenge des absorbierten Gases ist um so größer, je größer der Druck und je niederer die Temperatur.

Litergewicht der Gase. Das Gewicht eines Liters von einem einfachen oder zusammengesetzten Gas erhalten wir, indem wir das auf Sauerstoff bezogene spezifische Gewicht oder das halbe Molekulargewicht mit dem 16. Teil von dem Gewichte eines Liters Sauerstoff, d. i. $\frac{1,4292}{16} = 0,0893$ multiplizieren. Es wiegt daher unter normalen Bedingungen:

1 Liter Wasserstoff	$1,008 \cdot 0,0893 = 0,09001$	g
1 „ Stickstoff	$14,01 \cdot 0,0893 = 1,2510$	„
1 „ Ammoniak, NH_3,	$\frac{17,034}{2} \cdot 0,0893 = 0,7605$	„

Verbindungen des Wasserstoffs.

1. Wasser (Wasserstoffoxyd), H_2O.

Bildung. Wie schon erwähnt, entsteht dasselbe, wenn Wasserstoff in der Luft oder im Sauerstoff verbrennt, oder wenn

Wasserstoff auf erhitzte Metalloxyde einwirkt. Dabei erhält man reines Wasser.

Vorkommen. In großer Menge kommt es fertig gebildet in der Natur vor, ist aber dann niemals ganz rein, sondern enthält verschiedene Substanzen aufgelöst oder auch fein verteilte, in demselben schwebend, beigemengt.

In der Natur kommt es als Quell-, Fluß-, Meer- und Mineralwasser vor. Gasförmig ist es als Wasserdampf in der Luft enthalten, fest bildet es Eis und Schnee. Außerdem kommt es auch in vielen Körpern gebunden vor.

Eigenschaften. Das reine Wasser ist ohne Geruch und Geschmack und in dünnen Schichten auch farblos; in dickeren Schichten ist es bläulich gefärbt. Die wechselnde Farbe des natürlichen Wassers hängt teils von den verschiedenen beigemengten Körpern, teils von der Beschaffenheit des Untergrundes ab. Bei 0^0 wird es fest, es gefriert; bei 100^0 siedet es und geht in den gasförmigen Zustand über. Diesen Siedepunkt zeigt es nur bei einem Barometerstand von 760 mm; bei stärkerem Druck liegt der Siedepunkt höher, bei schwächerem tiefer. Von der Oberfläche aus verwandelt es sich auch bei jeder niedrigeren Temperatur in Wasserdampf, es verdunstet; selbst in der Form von Eis oder Schnee findet langsames Verdunsten statt. Daher befindet sich in der Luft jederzeit Wasserdampf. Wird ein Volumen flüssigen Wassers von 4^0 in Dampf übergeführt, so nimmt dieser bei 100^0 und 760 mm Druck einen fast 1 700 mal größeren Raum ein. Bei 4^0 hat das Wasser den kleinsten Raum, es ist am dichtesten. Beim Übergang in Eis dehnt es sich um $^1/_{11}$ aus, und zwar mit größter Kraft, daher das Zersprengen von Gefäßen, Felsen, Baumstämmen usw., in welchen eingeschlossenes Wasser gefriert. Das spezifische Gewicht des Eises ist infolgedessen kleiner als das des Wassers, nämlich 0,92, weshalb das Eis auf letzterem schwimmt.

Kommt Wasser mit festen Körpern zusammen, so löst sich eine große Zahl darin auf, d. h. die festen Körper verteilen sich in dem Wasser und bilden mit diesem eine gleichmäßige Flüssigkeit — eine Lösung. Zucker oder Kochsalz in Wasser gebracht, verschwinden gleichsam, sie lösen sich auf. Wird eine solche Lösung erwärmt, so verdampft das Wasser und der gelöste Körper bleibt im festen Zustand zurück, vorausgesetzt, daß er nicht mit den Wasserdämpfen flüchtig ist. Das Wasser kann von einem festen Körper nur bis zu einer bestimmten Menge auf-

lösen; setzt man noch mehr von demselben hinzu, so geht nichts mehr in Lösung. Man nennt eine solche Lösung eine gesättigte; ist sie nahezu gesättigt, eine konzentrierte. So lösen 100 Tl. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur höchstens 36 Tl. Kochsalz; die Lösung ist dann gesättigt, sie kann kein Kochsalz mehr auflösen. Im allgemeinen lösen sich feste Körper um so reichlicher in Wasser, je höher die Temperatur ist, doch gibt es auch einzelne, die sich bei niederer Temperatur in größerer Menge lösen als bei höherer, ferner auch solche, die sich bei verschiedenen Temperaturen fast gleich leicht lösen, wie das Kochsalz. Beim Auflösen eines festen Körpers tritt Temperaturerniedrigung ein, die besonders auffallend ist bei sehr leicht löslichen Substanzen.

Auch verschiedene Flüssigkeiten, wie Weingeist, sind in Wasser löslich oder sie sind damit mischbar.

Ferner löst es, wie schon erwähnt, verschiedene Gase auf oder absorbiert dieselben.

Natürliches Wasser. Das in der Natur vorkommende Wasser enthält die verschiedensten Substanzen aufgelöst; teils stammen dieselben aus der Luft, teils aus dem Boden, durch welchen oder über welchen es fließt. Das Quell- und Flußwasser enthält namentlich schwefel- und kohlensaure Salze einiger Metalle, besonders des Calciums und Magnesiums. Ferner enthält es auch Kohlensäureanhydrid aufgelöst, welches ein Gas ist. Kohlensaures Calcium und Magnesium sind in reinem Wasser unlöslich, sie lösen sich aber etwas auf in kohlensäurehaltigem Wasser, das sich bildet, wenn Kohlensäureanhydrid vom Wasser aufgenommen wird. Erhitzt man natürliches Wasser zum Kochen, so entweicht zunächst Kohlensäureanhydrid, dadurch werden dann das kohlensaure Calcium und Magnesium unlöslich und scheiden sich als weiße, pulverige Substanz aus. Daher trübt sich gewöhnliches Quell- oder Flußwasser, wenn man es kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Bei weiterem Verdunsten scheiden sich dann auch noch die andern gelösten Salze, besonders das schwefelsaure Calcium, im festen Zustand aus. Deshalb bilden sich in Gefäßen, in denen Wasser wiederholt zum Kochen erhitzt wird, an den Wandungen nach und nach dünnere oder dickere Krusten. In den Dampfkesseln wird auf diese Weise die Bildung des Kesselsteins veranlaßt, der je nach der Zusammensetzung des Wassers sich entweder als feste Kruste an die Wandungen anlegt oder eine schlammige Masse bildet.

Natürliches Wasser, das eine größere Menge Calcium- und Magnesiumsalze aufgelöst enthält, nennt man h a r t e s W a s s e r; enthält

es nur eine geringe Menge davon, so heißt man es weiches Wasser, das besonders gern zum Kochen und Waschen benützt wird. Sehr weiches Wasser ist das Regen- und Schneewasser. Das unreinste natürliche Wasser ist das Meerwasser, das eine große Zahl der verschiedenartigsten Substanzen gelöst enthält, in besonders großer Menge Kochsalz, durchschnittlich 2,5 %, daher sein salziger Geschmack.

Will man aus natürlichem Wasser reines gewinnen, so unterwirft man es einer Destillation, wobei die gelösten festen Substanzen zurückbleiben. Man kann dazu einen Apparat benützen, wie er in Fig. 21 abgebildet ist.

Soll Wasser von festen, schwebenden oder schwimmenden Körperteilchen, die es trüben, befreit werden, so läßt man es

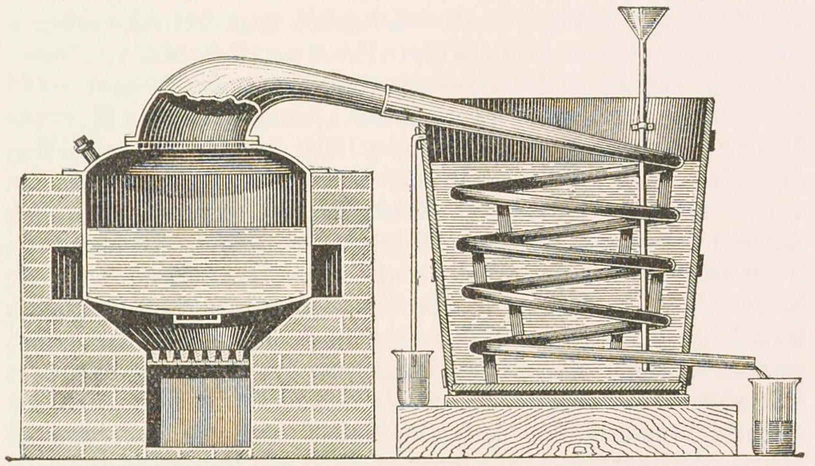


Fig. 21.

durch dickere Schichten von Sand, Kies oder Kohle fließen, es wird filtriert. Im kleinen wird die Filtration durch ungeleimtes Papier, Filtrierpapier, vorgenommen. Da das Regenwasser gleichsam von Natur aus destilliert wird, so ist es besonders rein, es enthält fast nur etwas Luft und Kohlensäureanhydrid aufgelöst. An der Oberfläche der Meere und Seen verdunsten große Wassermengen. Wird der Wasserdampf der Luft verdichtet, so entstehen Nebel, Wolken und Regen oder Schnee und Hagel. Das auf die Erde niedergefallene Wasser fließt in den Quellen, Bächen und Flüssen wieder dem Meere zu.

Mineralwasser. Natürliches Wasser, das von einem bestimmten Körper eine größere Menge aufgelöst enthält, bezeichnet

man als ein Mineralwasser. So spricht man von Bitterwasser, das eine größere Menge von Bittersalz oder schwefelsaurem Magnesium enthält, Stahlwasser, wenn es saures kohlensaures Eisen, Säuerling, wenn es größere Mengen von Kohlensäure aufgelöst hat.

Thermen nennt man Quellen, deren Wasser eine höhere als die mittlere Bodentemperatur besitzt; so sind die von Aachen 60° warm.

Kristallisation und Kristallwasser. Läßt man die Auflösung von verschiedenen festen Körpern, z. B. die von Kupfer- oder Zinkvitriol, in Wasser verdunsten, so scheidet sich der feste Körper aus, und zwar in bestimmten Formen, in obigen Fällen in Tafeln oder Prismen.

Man sagt, es findet eine Kristallisation statt. Die entstandenen Formen nennt man Kristalle. Ein Kristall ist ein von Natur aus von ebenen Flächen gesetzmäßig begrenzter Körper. Die außer den Kristallen noch vorhandene Lösung nennt man Mutterlauge. Manche Körper verbinden sich bei der Kristallisation mit Wassermolekülen; es ist dieses Wasser zur Kristallisation nötig, daher heißt es auch Kristallwasser. So verbindet sich das schwefelsaure Natrium, Na_2SO_4, beim Kristallisieren mit 10 Molekülen Wasser, es enthält also 10 Moleküle Kristallwasser, $Na_2SO_4 + 10H_2O$ oder $Na_2SO_4 + 10aq$ (aqua = Wasser). Dieses läßt sich leicht entfernen, oft entweicht es beim Erhitzen auf 100°, manchmal auch schon beim Liegen an der Luft, wie aus dem kristallisierten schwefelsauren Natrium. Dadurch werden die anfangs wasserklaren Kristalle undurchsichtig weiß, mehlig. Man bezeichnet diese Erscheinung auch als Verwittern.

Manche Körper ziehen aus der Luft Wasser an, ohne sich damit zu verbinden, wie Pottasche, Chlorcalcium. Man nennt solche hygroskopisch. Die eben genannten sind so stark hygroskopisch, daß sie Wasser anziehen, bis sie darin gelöst sind, sie zerfließen. In geringem Grade sind viele Körper, so auch Papier, hygroskopisch.

Radikale. Das Wasser ist im allgemeinen als ein indifferentes Oxyd zu betrachten. Durch verschiedene Körper wird es zersetzt, so schon bei gewöhnlicher Temperatur von einigen Metallen, wie Natrium. Dabei tritt letzteres, wie oben erwähnt, an die Stelle eines Wasserstoffatomes, während die Gruppe OH unverändert bleibt. Man könnte das Wasser daher auch als Verbindung von Wasserstoff mit dieser Gruppe auffassen, also

als HOH. Die Gruppe (OH) kann für sich nicht dargestellt werden, sie kommt aber häufig in Verbindungen vor und verhält sich ähnlich wie ein Element, sie läßt sich von einer Verbindung in eine andere überführen. Man bezeichnet solche Atomgruppen, deren es mehrere gibt, als Radikale. Das Radikal (OH) heißt auch Hydroxyl.

Anwendung. Das Wasser ist zum Leben notwendig. Im Haushalt dient es außerdem zum Waschen und Kochen. Ferner benutzt man es als Lösungsmittel, dann auch zur Herstellung chemischer Verbindungen (Kalklöschen) und die Expansion seines Dampfes als wirksame Kraft.

2. Wasserstoffsuperoxyd (Hydroperoxyd), H_2O_2.

In sehr geringer Menge kommt diese Verbinduug in der Luft vor. Man stellt sie dar, indem mit Wasser aufgeschlämmtes Baryumsuperoxyd vorsichtig mit verdünnter kalter Schwefelsäure versetzt wird:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + O_2H_2.$$

Das entstandene schwefelsaure Baryum ist unlöslich, während das Superoxyd in Wasser leicht löslich ist. Meistens kommt es im Handel als verdünnte (etwa 3prozent.) Lösung vor. Unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln kann es im luftverdünnten Raum durch Erhitzen konzentriert und sogar destilliert werden. Es bildet im reinen Zustand eine ölige, ziemlich schwere Flüssigkeit. Durch stärkeres Abkühlen kann es auch in wasserhellen säulenförmigen Kristallen erhalten werden, die bei — 2^0 schmelzen. Selbst in verdünnter Lösung ist es besonders bei höherer Temperatur leicht zersetzlich, indem es in Wasser und Sauerstoff zerfällt, daher wirkt es kräftig oxydierend und bleichend. Viele Pflanzenfarbstoffe werden davon zerstört. Gegen einzelne Oxyde verhält es sich auch als Reduktionsmittel. Kommt es mit Silberoxyd zusammen, so wird dieses zu Silber reduziert, indem Sauerstoff entweicht:

$$Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2.$$

Die Zersetzung seiner wäßrigen Lösung wird besonders durch fein verteilte feste Körper befördert.

Wasserstoffsuperoxyd wird zum Bleichen von Haaren, Federn, Wolle, Horn usw., als Mund- und Gurgelwasser (Perhydrol), da es bakterientötend wirkt, benützt. Im unreinen Zustand erhält man es auch, wenn man Natriumsuperoxyd in kaltes Wasser einträgt:

$$Na_2O_2 + 2HOH = 2NaOH + O_2H_2.$$

Dann ist es mit Natriumhydroxyd vermengt.

Aufgaben.

1. Es soll 1 Zylinder von 1,5 l Inhalt mit Wasserstoff gefüllt werden. Wie viel Natrium ist dazu nötig, wenn Barometerstand und Temperatur nicht zu berücksichtigen sind?

2. Wie viel Gramm Wasserstoff können mittels 500 g Zink dargestellt werden und wie viel Schwefelsäure ist dazu nötig, wenn beide vollständig in Reaktion treten? Wie viel kristallisiertes schwefelsaures Zink, $ZnSO_4 + 7H_2O$, entsteht dabei?

3. Wie viel Liter Wasserstoff werden im vorigen Beispiel entwickelt bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstand von 718 mm?

4. 20 l Wasserstoff von 21° und unter 716 mm Barometerstand werden verbrannt; wie viel Liter Luft, unter den gleichen Bedingungen gemessen, werden dabei verbraucht und wie viele Gramm Wasser entstehen?

5. Ein Luftballon von 500 cbm Inhalt soll mit Wasserstoff gefüllt werden, den man vermittels Eisen und Schwefelsäure darstellt. Die Temperatur betrage 16° und der Barometerstand 710 mm. Wie viel Eisen (als rein angenommen), wie viel Schwefelsäure und wie viel Wasser ist dazu notwendig, wenn die Säure mit 5 Gew.-Tl. Wasser verdünnt wird?

6. Wie viel Prozent Wasser enthält das kristallisierte schwefelsaure Natrium?

7. Welches ist die prozentische Zusammensetzung des reinen Hydroperoxydes?

Stickstoff (Nitrogenium), N, (14,01) 14.

Vorkommen. Der Stickstoff kommt sehr verbreitet in der Natur vor. Im freien Zustand ist er gemengt mit Sauerstoff in der Luft enthalten und bildet 79% derselben dem Volumen und 77% dem Gewichte nach. Außerdem kommt er gebunden in verschiedenen Körpern vor, so in den salpetersauren Salzen, im Salpeter (nitrum, woher mit gennaein, erzeugen, sein Name), dann in vielen Pflanzen und Tierkörpern; namentlich in allen jenen, die beim Anbrennen einen ähnlichen Geruch verbreiten wie angebrannte Federn oder Haare. Er ist enthalten in den Hufen, Nägeln, Haaren, in der Haut, Fleischfaser usw.

Darstellung. Aus der Luft kann man den Stickstoff, wenn auch nicht ganz rein, darstellen, indem man ihr den Sauerstoff entzieht. Am einfachsten geschieht dies durch Verbrennen von Phosphor in einem über Wasser abgeschlossenen Luftraum.

Man läßt ein kleines Porzellanschälchen, Fig. 22, auf Wasser, das sich in einer Glaswanne befindet, schwimmen, bringt in das Schälchen ein erbsengroßes Stückchen zwischen Filtrierpapier abgetrockneten Phosphors, stülpt eine tubulierte Glasglocke darüber, entzündet denselben mittels eines heißen Drahtes durch den Tubulus und verschließt letzteren.

Der Phosphor verbrennt unter Bildung dicker Nebel von Phosphorpentoxyd, welches nach und nach von dem Wasser aufgelöst wird.

Das zurückbleibende Gas ist vorzugsweise Stickstoff und nimmt nach der Abkühlung etwa $^4/_5$ von der Höhe des ursprünglichen Luftraumes ein. Ist hierauf das Wasser innerhalb und außerhalb der Glocke auf gleiche Höhe gebracht, so wird ein brennender Span in dem Gas sogleich erlöschen.

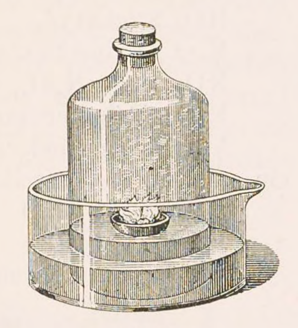


Fig. 22.

Um reineren Stickstoff herzustellen, leitet man Luft zunächst durch Kaliumhydroxydlösung, um Kohlendioxyd wegzunehmen, dann durch konzentrierte Schwefelsäure, um sie zu trocknen, und hierauf durch ein zum Glühen erhitztes Glas- oder Porzellanrohr, das mit Kupferspänen gefüllt ist. Letztere verbinden sich mit dem Sauerstoff und es entweicht aus dem andern Ende des Rohres Stickstoff, der nur mit etwa 1 % Argon, das gleichfalls in der Luft vorkommt und Ähnlichkeit mit Stickstoff hat, vermengt ist.

Reinen Stickstoff erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von Ammoniumnitrit in einer gläsernen Retorte. Hierbei zerfällt es in Wasser und Stickstoff:

$$NO_2NH_4 = 2H_2O + N_2.$$

Man mengt Kaliumnitritlösung mit Salmiak zur Bildung des Ammoniumnitrits. Auch kann man noch etwas Kaliumbichromat hinzusetzen, um etwa freies Kaliumhydroxyd des Kaliumnitrits zu binden.

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches bei —146° und einem Druck von 35 Atm. flüssig wird. Flüssiger Stickstoff siedet unter 1 Atm. Druck bei —195°. Spezifisches Gewicht 0,967. 1 l wiegt bei 0° und 760 mm 1,2507 g, während 1 l Stickstoff aus der Luft wegen des Argongehaltes 1,2571 g wiegt. Er ist weder brennbar noch kann er die Verbrennung unterhalten. Brennende Körper erlöschen sofort darin. Auch die Atmung kann er nicht unterhalten, weshalb lebende Wesen alsbald darin sterben, jedoch wirkt er nicht giftig. In Wasser ist er schwerer löslich als Sauerstoff. Der Stickstoff besitzt nur geringe Affinität zu den übrigen Elementen und verbindet sich nur mit wenigen direkt.

Er wurde 1772 von Rutherford als Bestandteil der Luft entdeckt.

Verbindungen des Stickstoffs.

Mit Sauerstoff bildet der Stickstoff fünf verschiedene Verbindungen, nämlich:

N_2O, Stickoxydul oder Stickstoffmonoxyd,
NO, Stickoxyd,
N_2O_3, Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstofftrioxyd,
NO_2, auch N_2O_4, Stickstoffperoxyd,
N_2O_5, Salpetersäureanhydrid oder Stickstoffpentoxyd.

Von diesen sind vorzugsweise zwei säurebildende Oxyde, da sie mit den Bestandteilen von Wasser verbunden, Säuren geben:

$N_2O_3 + H_2O = N_2O_4H_2 = 2NO_2H$, salpetrige Säure,
$N_2O_5 + H_2O = N_2O_6H_2 = 2NO_3H$, Salpetersäure.

Die wichtigste von diesen Verbindungen ist die

Salpetersäure, HNO_3.

Vorkommen und Bildung. Sie kommt nicht im freien Zustand in der Natur vor, wohl aber findet man Salze derselben, sogenannte Salpeter, in bedeutender Menge. Läßt man den elektrischen Funken durch feuchte Luft schlagen, so bildet sich in geringer Menge Salpetersäure, daher auch durch den Blitz bei Gewittern, welche sich dann mit dem Ammoniak, das in sehr geringer Menge jederzeit in der Luft vorkommt, verbindet. In neuerer Zeit wird Salpetersäure und namentlich salpetersaures Calcium auf ähnliche Weise aus dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft gewonnen.

Salpetersaure Salze bilden sich, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen bei Gegenwart von kohlensauren Salzen starker Basen in Gärung oder Fäulnis übergehen. So entsteht salpetersaures Calcium häufig in Mauern von Viehställen. Der stickstoffhaltige Harn gelangt in die Mauern, die immer kohlensaures Calcium enthalten, und unterliegt der Fäulnis. In der Natur kommt besonders das salpetersaure Natrium in großen Mengen vor, in geringen das salpetersaure Kalium.

Darstellung. Man stellt die Salpetersäure dar, indem man salpetersaures Natrium oder Kalium in einer Retorte, die mit einer gekühlten Vorlage versehen ist (Fig. 23), mit Schwefelsäure erhitzt. Es destilliert die Salpetersäure über, während saures schwefelsaures Natrium oder Kalium zurückbleibt:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4.$$

Es wird also die Salpetersäure gleichsam durch die Schwefelsäure ausgetrieben. Allgemein gilt die Regel, daß aus einem Salz die ihm zu Grunde liegende Säure durch Einwirkung einer

andern Säure erhalten werden kann. Dabei muß die erstere Säure entweder leichter flüchtig sein als die zugesetzte, wie im vorliegenden Fall, oder in Wasser unlöslich bis schwerlöslich oder es muß das neu entstandene Salz unlöslich sein. Im großen verwendet man Natriumsalpeter und zersetzt diesen in gußeisernen Kesseln oder Röhren, die mit Steinzeugvorlagen versehen sind.

So erhalten, ist die Salpetersäure unrein, enthält namentlich Chlor von Chlornatrium herrührend, das dem Salpeter beigemengt ist usw. Zur Reinigung wird sie nochmals aus Glasretorten destilliert. Am Anfange gehen die leicht flüchtigen Verunreinigungen, wie Chlor usw., über. Sind diese beseitigt, so wird die Vorlage gewechselt und bis auf einen kleinen Rest destilliert.

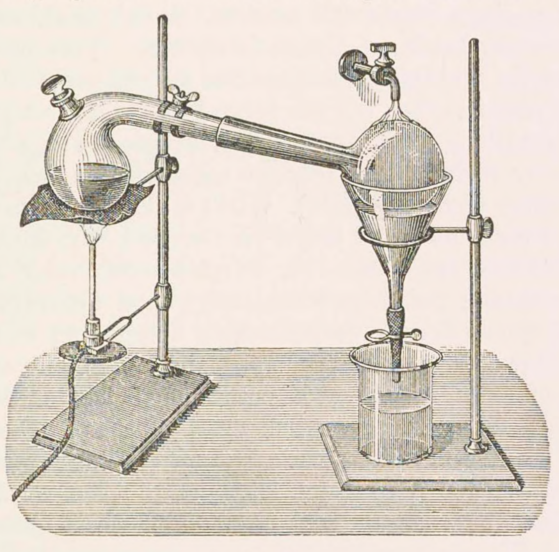


Fig. 23.

Eigenschaften. Die reine, wasserfreie Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit, die stechend sauer riecht und an der Luft raucht. Sie reagiert stark sauer. Ihr spezifisches Gewicht beträgt 1,52, der Siedepunkt liegt bei 86°. Ist sie dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so tritt Zersetzung ein, wie es folgende Gleichung andeutet:

$$2HNO_3 = H_2O + O + 2NO_2.$$

Dabei treten zwei gasförmige Körper auf, Sauerstoff und Stickstoffperoxyd, daher darf man sie in verschlossenen Gefäßen nicht dem direkten Sonnenlicht aussetzen, weil sonst das Gefäß zersprengt werden kann. In ähnlicher Weise wird sie beim stärkeren Erhitzen, in geringem Grad schon bei ihrem Siedepunkt zersetzt. Das dabei entstehende Stickstoffperoxyd ist ein rotbraunes Gas und löst sich in der Salpetersäure auf, weshalb dieselbe in der Regel schwach gelblich gefärbt ist. In Wasser ist sie in allen Verhältnissen löslich, dabei erhält man verdünnte Salpetersäure.

Die Säure des Handels ist meist verdünnte Säure vom spezifischen Gewicht 1,30—1,35, da man zu ihrer Gewinnung nicht konzentrierte, sondern verdünnte Schwefelsäure anwendet. Sie heißt dann auch Scheidewasser. Wird verdünnte Salpetersäure der Destillation unterworfen, so steigt der Siedepunkt allmählich, indem zunächst Wasser oder eine ganz verdünnte Säure abdestilliert. Ist die Temperatur bei 120° angelangt, so bleibt sie konstant und es destilliert eine Säure von bestimmtem Gehalt über, nämlich mit 68% HNO_3 und 1,4 spezifischem Gewicht. Die Salpetersäure ist eine sehr kräftige Säure, kann daher verschiedene andere Säuren aus ihren Salzen frei machen. Da sie leicht Sauerstoff abgibt, ist sie ein kräftiges Oxydationsmittel. Verschiedene Pflanzenfarbstoffe, wie Indigo, werden von ihr oxydiert und zerstört. Haut und Federn werden von starker Salpetersäure gelb gefärbt. Die meisten Metalle werden von der Salpetersäure aufgelöst, Gold und Platin aber nicht, daher benützt man sie zum Scheiden von Gold und Silber (Scheidewasser). Wirkt die Salpetersäure auf ein Metall ein, so entsteht in der Regel ein lösliches Salz derselben und farbloses Stickoxydgas, das aber durch den Sauerstoff der Luft sogleich in rotbraun gefärbtes Stickstoffperoxyd übergeführt wird. Werden Kupferspäne mit Salpetersäure übergossen, so findet eine lebhafte Einwirkung statt; es bildet sich eine blaugrüne Lösung von salpetersaurem Kupfer und rotbraunes Stickstoffperoxyd, welches aber erst aus dem anfänglich entstandenen Stickoxyd gebildet wird. Das Kupfer tritt an die Stelle des Wasserstoffs in der Salpetersäure, der Wasserstoff entweicht aber nicht als solcher, sondern derselbe wirkt auf weitere Moleküle von Salpetersäure ein und wird zu Wasser oxydiert, wie es nachstehende Gleichungen andeuten:

$$\text{I.}\quad 3\,Cu + 6\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 6\,H.$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l|c|l} NO & OO & H \\ NO & O & OH \\ & + & \\ & 6H & \end{array} = 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Das NO verbindet sich dann mit Sauerstoff der Luft zu NO_2. In einzelnen Fällen reduziert der so entstandene Wasserstoff die Salpetersäure nicht bloß bis zum Stickoxyd, sondern zu noch niedrigeren Oxyden, ja sogar bis zu Ammoniak, NH_3. Antimon und Zinn werden von der Salpetersäure in unlösliche Oxyde verwandelt. Ein merkwürdiges Verhalten zeigt die Salpetersäure zu Eisen. Taucht man einen blanken Eisenstab in ver-

dünnte Salpetersäure, so wird er angegriffen und unter lebhafter Gasentwicklung aufgelöst, in konzentrierter Säure dagegen wird er nicht aufgelöst, man sagt, das Eisen ist passiv geworden. Wahrscheinlich rührt dies davon her, daß sich an der Oberfläche eine dünne Schicht von Eisenoxyduloxyd bildet, welches von der Salpetersäure nicht mehr verändert wird und das darunter liegende Eisen schützt. Deshalb können gußeiserne Kessel zur Gewinnung der Salpetersäure benützt werden.

Rote rauchende Salpetersäure. Nimmt man bei der Darstellung der Salpetersäure auf 1 Molekül Schwefelsäure 2 Moleküle Natriumsalpeter, so erhält man die rote rauchende Salpetersäure, die von aufgelöstem Stickstoffperoxyd stark rotbraun gefärbt ist. Dabei finden nacheinander folgende zwei Prozesse statt:

I. $2 NaNO_3 + H_2SO_4 = NaNO_3 + NaHSO_4 + HNO_3$.
II. $NaNO_3 + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HNO_3$.

Damit sich der zweite Prozeß vollzieht, ist eine höhere Temperatur nötig, bei welcher ein Teil der Salpetersäure in oben erwähnter Weise zersetzt wird. Das in größerer Menge entstandene Stickstoffperoxyd löst sich dann in der Salpetersäure auf.

Die salpetersauren Salze nennt man auch Nitrate.

Anwendung. Man benützt die Salpetersäure zum Ätzen der Metalle, wie Kupferplatten, zur Darstellung von Nitraten und von Schwefelsäure, zum Scheiden von Gold und Silber, zur Fabrikation von Farbstoffen, rauchlosem Pulver und von Sprengstoffen. Das Verhalten der Salpetersäure zu Kupfer und zu Indigolösung können wir benützen um sie zu erkennen. Man bezeichnet daher das Kupfer oder die Indigolösung als ein Reagens auf Salpetersäure. Damit kann aber nur freie Säure erkannt werden; sollen sie dazu dienen ein Nitrat nachzuweisen, so muß die Salpetersäure zuerst mit Schwefelsäure frei gemacht werden. Die charakteristische Erscheinung, welche bei Anwendung eines Reagens eintritt, bezeichnen wir auch als eine Reaktion des nachzuweisenden Körpers.

Das Salpetersäureanhydrid, welches aus der Salpetersäure durch Abspaltung von Wasser aus zwei Molekülen hergestellt werden kann, ist sehr unbeständig.

Stickstoffmonoxyd oder **Stickoxydul,** N_2O. Dasselbe wird erhalten, wenn man Ammoniumnitrat in einer Glasretorte erhitzt.

Das Salz schmilzt zunächst und zerfällt dann glatt in folgender Weise:

$$(NH_4)NO_3 = 2H_2O + N_2O.$$

Dabei ist Vorsicht anzuwenden, damit die Gasentwicklung nicht zu lebhaft wird, weil sonst plötzliche Zersetzung (Explosion) eintreten kann.

Das Stickoxydul ist ein farbloses Gas von schwachem Geruch und schwach süßlichem Geschmack. Bei 0^0 wird es durch einen Druck von 36 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bei -89^0 siedet. In kaltem Wasser ist es ziemlich löslich, weniger in heißem.

Sein spezifisches Gewicht ist 1,530. Ein lebhaft glimmender Span entflammt im Stickoxydul. Mit Sauerstoff oder Luft gemengt bildet es keine roten Dämpfe. Kurze Zeit eingeatmet, ruft es einen rauschähnlichen Zustand sowie Gefühl- und Bewußtlosigkeit hervor; deshalb heißt es auch Lust- oder Lachgas und man benützt es bei chirurgischen Operationen, namentlich Zahnoperationen. Für diesen Zweck muß es aber frei von anderen Oxyden des Stickstoffs sein, weil diese sehr schädlich sind. Es kommt im flüssigen Zustand in Stahlzylindern in den Handel. In zu großer Menge eingeatmet wirkt es tödlich.

Stickoxyd, NO. Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung nicht zu konzentrierter Salpetersäure auf verschiedene Metalle, wie Kupfer (siehe bei Salpetersäure). Ferner entsteht es direkt aus dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft, wenn auf dieselbe ein elektrischer Flammenbogen von hoher Spannung einwirkt und zwar in einer Menge von 2—4,5 % der Luft. Das Stickoxyd ist ein farbloses, in Wasser wenig lösliches Gas, das zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann, die bei -142^0 siedet. Es verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu NO_2, einem intensiv rotbraun gefärbten Gase. Sobald daher Stickoxyd mit Luft zusammenkommt, färbt es sich braun. Von einer Eisenvitriollösung wird es unter Braunfärbung aufgelöst, indem es mit Eisenvitriol eine leicht zersetzliche Verbindung bildet. Das Stickoxyd hat eine größere Bedeutung bei der Herstellung der Schwefel- und Salpetersäure.

Stickstofftrioxyd oder **Salpetrigsäureanhydrid,** N_2O_3, und **salpetrige Säure.** Das Stickstofftrioxyd ist nur bei niedriger Temperatur beständig; es bildet dann eine indigoblaue Flüssigkeit. Schon von -21^0 an zersetzt es sich in Stickstoffperoxyd und Stickoxyd:

$$N_2O_3 = NO_2 + NO.$$

Es entsteht aus dem Stickoxyd, wenn dieses mit einer der Gleichung

$$O_2 + 4NO = 2N_2O_3$$

entsprechenden Menge Sauerstoff zusammenkommt, d. h. wenn 4 Volumen Stickoxyd auf 1 Volumen Sauerstoff oder 5 Volumen Luft treffen. Wird dann das entstehende Gasgemisch, das auf je 1 Molekül Stickoxyd 1 Molekül Stickstoffperoxyd enthält, auf -21^0 abgekühlt, so bildet sich das Stickstofftrioxyd. Ein ähnliches Gasgemisch, das durch Abkühlen Stickstofftrioxyd liefert, erhält man beim Erwärmen von Arsentrioxyd mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,30—1,35. In eiskaltem Wasser löst sich das Stickstofftrioxyd mit blauer Farbe, indem salpetrige Säure, HNO_2, entsteht. Diese Lösung zersetzt sich aber schon bei gelindem Erwärmen in Salpetersäure, Stickoxyd und Wasser. Die salpetrige Säure ist im reinen Zustand nicht bekannt, wohl aber Salze derselben. Das salpetrigsaure Kalium oder Kaliumnitrit wird dargestellt, indem Kaliumsalpeter, für sich oder besser noch vermengt mit Blei, auf eine bestimmte Temperatur erhitzt wird:

$$KNO_3 + Pb = PbO + KNO_2.$$

Das Nitrit kann dann in Wasser aufgelöst werden, während das entstandene Bleioxyd zurückbleibt. Wird ein Nitrit mit einer andern Säure versetzt, so wird salpetrige Säure frei, die aber in konzentrierterer Lösung auch schon bei gewöhnlicher Temperatur sich, wie oben erwähnt, zersetzt. Natriumnitrit wird häufig verwendet zur Herstellung künstlicher organischer Farbstoffe.

Stickstoffperoxyd (früher auch Untersalpetersäure genannt), NO_2. Diese Verbindung ist in größerer Menge in der roten rauchenden Salpetersäure aufgelöst. Sie entsteht, wenn 2 Volumen Stickoxydgas mit 1 Volumen Sauerstoff gemengt werden:

$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Daher erhält man sie auch, mit Stickstoff vermengt, wenn statt 1 Volumen Sauerstoff 5 Volumen Luft angewendet werden. Es entsteht in geringer Menge aus Sauerstoff und Stickstoff, wenn durch ein trockenes Gemisch derselben der elektrische Funken schlägt oder ein Ausgleich von galvanischer Elektrizität höherer Spannung stattfindet, wobei der Stickstoff mit Flamme zunächst zu Stickoxyd verbrennt, das dann in Stickstoffperoxyd übergeht (daraus bildet sich bei Anwesenheit von Wasser Salpetersäure, Darstellung der Salpetersäure aus der Luft).

Das Stickstoffperoxyd ist über 26^0 ein rotbraunes Gas, unter 26^0 dagegen eine braun gefärbte Flüssigkeit. Kommt es

mit warmem Wasser zusammen, so zersetzt es sich in Salpetersäure und Stickoxyd:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO.$$

Mit der wässerigen Lösung einer Base bildet sich eine Lösung von salpetrigsaurem und salpetersaurem Salz:

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

Beide Reaktionen sind wichtig für die Darstellung der Salpetersäure und ihrer Salze aus der Luft.

Stickoxyd, Stickstofftri- und Peroxyd sind sehr gesundheitsschädlich.

Mit dem Wasserstoff bildet der Stickstoff mehrere Verbindungen; die wichtigste davon ist das

Ammoniak, NH_3.

In naher Beziehung zu dem Ammoniak steht die Atomgruppe NH_4, welche man als Ammonium bezeichnet. Diese Gruppe ist ein Radikal, das man bis jetzt nicht herstellen konnte, das aber in verschiedenen Verbindungen vorkommt. Darin zeigt das Ammonium eine große Ähnlichkeit mit dem Kalium; es spielt eine ganz ähnliche Rolle, wie später noch erläutert wird. Die Ammoniumverbindungen werden nach einem älteren Sprachgebrauch auch als Ammoniakverbindungen bezeichnet.

Vorkommen und Bildung. Das Ammoniak oder Verbindungen desselben kommen jederzeit, wenn auch in sehr geringer Menge, in der Luft vor. Ammoniak und Ammoniakverbindungen bilden sich, wenn stickstoffhaltige Substanzen, wie Harn, Haare usw., in Gärung oder Fäulnis übergehen. Ferner entstehen sie, wenn solche Körper der trockenen Destillation unterworfen, d. h. unter Luftabschluß erhitzt werden. Sie entstehen daher bei der trockenen Destillation von Horn, Hufen usw. Eine stickstoffhaltige organische Substanz ist auch die Steinkohle, die etwa 1—2 % N enthält. Bei der trockenen Destillation derselben, wie sie bei der Leuchtgasfabrikation vorgenommen wird, geht dieser Stickstoff zum Teil in Ammoniak und Ammoniakverbindungen über, welche sich in dem sogenannten Gaswasser ansammeln. Daraus stellt man fast alles Ammoniak und seine Verbindungen her.

Darstellung. Wird eine Ammoniumverbindung, z. B. Salmiak oder Chlorammonium, mit der Lösung einer stärkeren Base, wie mit Natriumhydroxyd, übergossen, so tritt ein stechender Geruch auf, und wenn man befeuchtetes Curcumapapier über die Mischung hält, so wird es braun gefärbt, es muß dabei ein

flüchtiger, gasförmiger Körper entstanden sein, und dies ist das Ammoniak. Man kann daher durch stärkere Basen das Ammoniak aus seinen Verbindungen frei machen.

Im reinen Zustand wird es gewonnen, indem man ein Gemenge von 2 Gew.-Tl. gelöschtem Kalk und 1 Gew.-Tl. Salmiak (NH_4Cl oder Chlorammonium) in einer Retorte schwach erhitzt. Es findet folgender Prozeß statt:

$$2(NH_4)Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_4OH$$

$$2NH_4OH \rightarrow 2NH_3 + 2HOH$$

Zwei Ammoniumgruppen treten also zunächst an die Stelle des Calciums. Das entstandene Hydroxyd ist aber nicht beständig, sondern zerfällt sofort in Ammoniak und Wasser. Das entweichende Gas wird dann durch ein Gefäß geleitet, das mit Stückchen gebrannten Kalks gefüllt ist, um es zu trocknen, und über Quecksilber (nicht über Wasser) aufgefangen. Wegen des geringen spezifischen Gewichts kann das Ammoniak auch in der Weise aufgefangen werden, daß man das Gefäß mit der Öffnung nach abwärts über das Gasleitungsrohr hält (Fig. 24).

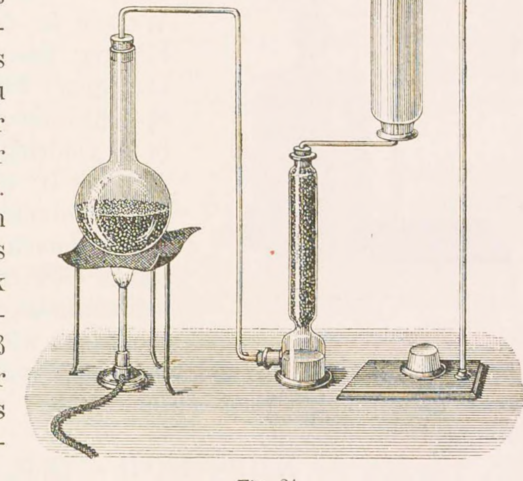


Fig. 24.

Statt eines Kolbens benützt man zur Herstellung des Ammoniaks besser eine Steinzeug- oder Eisenretorte.

Eigenschaften. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von eigentümlichem, stechendem Geruch. Es ist viel leichter als die Luft, sein spezifisches Gewicht ist 0,596. Beim Abkühlen auf -40^0 unter gewöhnlichem Druck oder durch einen Druck von etwa 8 Atmosphären bei mittlerer Temperatur wird es

flüssig. Wird der über flüssigem Ammoniak lastende Druck aufgehoben, so verdunstet er sehr rasch unter Erzeugung großer Kälte. Es kann die Verbrennung nicht unterhalten und ist auch in der Luft nicht brennbar, wohl aber in Sauerstoff. Kommt Ammoniak mit Wasser zusammen, so wird es sehr energisch und in großer Menge aufgelöst. Füllt man ein trockenes Fläschchen mit Ammoniak, verschließt es mit dem Finger und bringt es mit dem verschlossenen Ende unter Wasser, so stürzt nach dem Öffnen das Wasser mit Gewalt in das Fläschchen, weil alles Ammoniak plötzlich aufgelöst wird.

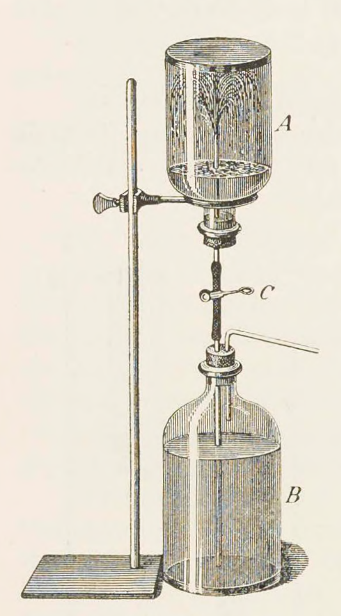


Fig. 25.

Wie lebhaft das Ammoniak von Wasser aufgelöst wird, kann auch mittels des Apparates in Fig. 25 gezeigt werden. Das Gefäß A ist mit Ammoniak gefüllt und kann mittels Quetschhahn C mit dem Wasser in der Flasche B in Verbindung gesetzt werden. In einem kräftigen Strahl, ähnlich einem Springbrunnen, wird das Wasser in A eindringen.

Bei 0^0 löst 1 Volumen Wasser 1298 Volumen Ammoniak, bei 15^0 802 Volumen oder etwa die Hälfte seines Gewichtes. Diese Auflösung heißt Salmiakgeist oder Ätzammoniak. Sie wirkt wie eine Base, färbt Curcumapapier braun. Wir können auch annehmen, daß darin eine sehr unbeständige Base enthalten sei, nämlich NH_4OH oder Ammoniumhydroxyd:

$$NH_3 + HOH = (NH_4)OH.$$

Dieses Hydroxyd ist aber für sich nicht darstellbar, da es äußerst leicht, auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Wasser und Ammoniak zerfällt. Daher riecht die Lösung wie Ammoniak und beim Stehen an der Luft entweicht daraus schließlich alles Ammoniak. Je mehr Ammoniakgas in dem Wasser gelöst ist, desto geringer ist das spezifische Gewicht der Lösung. Dasselbe schwankt zwischen 0,850 und 1,000. Das erstere kommt dem ganz konzentrierten Ammoniak zu.

Trifft Ammoniak mit Salzsäuregas zusammen, so verbinden sich beide vollständig zu einem festen weißen Körper, weshalb ein dichter weißer Nebel von Chlorammonium entsteht:

$$NH_3 + HCl = (NH_4)Cl.$$

Wird das ziemlich weite Glasrohr A (Fig. 26), welches durch den luftdicht schließenden Hahn b in zwei Hälften geteilt ist, in der einen mit Salzsäuregas, in der andern mit Ammoniak gefüllt und so gehalten, daß sich das Ammoniak im unteren Teil befindet, so bilden sich dicke weiße Nebel von Chlorammonium, wenn durch Drehen des Hahnes die Verbindung zwischen beiden Teilen hergestellt ist. Wie mit Salzsäure so verbindet sich das Ammoniak auch mit andern Säuren, indem sich beide Teile geradeauf vereinigen und Ammoniumsalze entstehen, z. B. mit Schwefelsäure:

Fig. 26.

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}SO_4 + \begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix} = \begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}SO_4 = \underset{\text{Schwefelsaures Ammonium.}}{(NH_4)_2SO_4}$$

Ammoniumsalze. Die Ammonium- oder auch Ammonsalze leiten sich daher von den betreffenden Säuren ab, indem der Wasserstoff der Säure durch das metallähnlich wirkende Ammonium, NH_4, ersetzt wird.

Anwendung. Das Ätzammoniak wird häufig im chemischen Laboratorium verwendet, ferner um Kleidungsstücke von Fett und Schweiß zu reinigen. Ammoniak dient zur Darstellung von Soda und von künstlichem Eis in den Ammoniakeismaschinen.

Erkennung der Ammoniumverbindungen, Sublimation. Die Ammoniumverbindungen sind meistens beim Erhitzen flüchtig. Wird Salmiak in einem Proberohr erhitzt, so verschwindet er allmählich, ohne vorher zu schmelzen; er geht sogleich, ohne vorher flüssig zu werden, in den dampfförmigen Zustand über und verdichtet sich wieder am kälteren Teil des Röhrchens. Man nennt dies eine Sublimation. Zum Unterschied von einer Destillation wird also dabei ein fester Körper in den gasförmigen Zustand übergeführt und dann durch Abkühlen wieder in den festen verwandelt. Ferner sind die Ammoniumverbindungen leicht daran zu erkennen, daß sie beim Erwärmen mit Natrium- oder Kaliumhydroxyd Ammoniak entwickeln, das durch seinen Geruch und durch die Braunfärbung von angefeuchtetem Curcumapapier ausgezeichnet ist.

Atmosphärische Luft.

Die Atmosphäre oder atmosphärische Luft, welche die Erde als eine gasförmige Kugelhülle umgibt, besteht der Hauptsache nach aus einem Gemenge von 79 Vol.-Proz. oder 77 Gew.-Proz. Stickstoff (genauer Stickstoff + Argon) und 21 Vol.-Proz. oder 23 Gew.-Proz. Sauerstoff. Außerdem kommen in geringer Menge Wasserdampf und Kohlendioxyd und in sehr geringer Menge Ammoniak darin vor. Der Gehalt an Wasserdampf ist ein sehr wechselnder, er beträgt $^1/_{60}$—$^1/_{100}$ des Volumens. Das Kohlendioxyd tritt immer in fast gleicher Menge auf, nämlich in $\frac{3-4}{10000}$ des Volumens. Das Ammoniak ist als kohlensaures, salpeter- und auch salpetrigsaures Ammonium in der Luft enthalten, und zwar treffen auf 1 Mill. Gew.-Tl. Luft 1—40 Gew.-Tl. Ammoniumverbindungen. Wie schon erwähnt, kommen gleichfalls in sehr kleiner Quantität Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in der Luft vor.

In neuerer Zeit (1895) ist in der Luft auch noch ein anderes Element, das Argon, aufgefunden worden, das bis zu etwa 0,9 % darin vorkommt und Ähnlichkeit mit dem Stickstoff zeigt. Außerdem enthält die Luft ganz fein verteilte feste Körper, die man allgemein als Staub bezeichnet. Dieser läßt sich leicht beobachten, wenn Sonnenstrahlen durch das Fenster oder eine kleinere Öffnung in ein Zimmer einfallen. Er enthält verschiedene Keime oder Sporen niederer Organismen. Von Staub kann die Luft befreit werden, indem man sie durch eine dickere Schicht von Watte strömen läßt oder filtriert.

Stickstoff und Sauerstoff kommen in der Luft immer und überall in gleicher Menge vor. Trotzdem ist die Luft keine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von beiden. Dies folgt besonders aus dem Verhalten der Luft zu Wasser. Wäre sie eine chemische Verbindung, so müßte sie sich als solche in dem Wasser auflösen; es müßte daher in der in Wasser gelösten Luft Sauerstoff und Stickstoff in demselben Verhältnis vorkommen wie in der atmosphärischen. Dies ist aber nicht der Fall. In der in Wasser gelösten Luft kommen auf 35 Volumen Sauerstoff 65 Volumen Stickstoff, also mehr Sauerstoff wie in der Atmosphäre, weil dieser sich in Wasser leichter löst als Stickstoff. Mischt man Stickstoff und Sauerstoff in dem Verhältnis, wie sie in der Luft enthalten sind, so erhält man ein

Gas, welches sich genau verhält wie die Luft; ferner findet dabei keine Volum- und keine Temperaturveränderung statt, was der Fall sein müßte, wenn eine chemische Verbindung entstände.

Obgleich der Sauerstoff durch die Atmung und die Verbrennungsprozesse beständig verbraucht wird, so bleibt doch seine Menge in der Luft beständig gleich groß. Schon weiter oben wurde hervorgehoben, daß die grünen Pflanzen unter dem Einfluß des Sonnenlichtes Sauerstoff ausatmen und so für das Gleichgewicht zwischen Sauerstoff und Stickstoff gesorgt ist; dafür entziehen sie der Luft Kohlensäureanhydrid. Auch das Ammoniak, welches durch Fäulnisprozesse in die Luft gelangt, wird von den Pflanzen als Nährstoff aufgenommen. Bei starkem Druck und niederer Temperatur wird die Luft zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche bei -191^0 zu sieden beginnt, wobei sich zunächst hauptsächlich der Stickstoff verflüchtigt, während die zurückbleibende Flüssigkeit an Sauerstoff reicher wird und damit die Siedetemperatur sich erhöht. Die kritische Temperatur liegt bei etwa -140^0, bei derselben wird sie durch einen Druck von etwas über 39 Atm. flüssig. 1 l Luft wiegt bei 0^0 und 760 mm Barometerstand 1,2927 g.

Aufgaben.

1. Wie viel Phosphor ist notwendig, um aus 10 l Luft von 0^0 und 760 mm Druck allen Sauerstoff zu entfernen, vorausgesetzt, daß nur P_2O_5 entsteht?

2. 20 l Luft von 22^0 C und unter 710 mm Barometerstand werden über glühendes Kupfer geleitet. Wie viel Kupferoxyd, CuO, entsteht dabei und wie viel Stickstoff wird dem Volumen und dem Gewicht nach erhalten? Wasserdampf und Kohlendioxyd der Luft sollen nicht berücksichtigt werden.

3. Wie viel Natriumsalpeter und Schwefelsäure braucht man zur Herstellung von 75 kg Salpetersäure?

4. Wie viel 68prozentige Salpetersäure kann aus 40 kg Kaliumsalpeter hergestellt werden?

5. Es sei vorausgesetzt, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer alle Säure aufgebraucht werde. Wie viel Salpetersäure ist erforderlich, um 80 g Kupfer aufzulösen? Wie viel Gramm Stickoxyd entstehen hierbei?

6. Wie viel Salpetersäure wird im vorigen Fall gebraucht, wenn dieselbe 35prozentig ist?

7. Wie viele Liter Stickoxydulgas geben 25 g salpetersaures Ammonium bei 0^0 und 760 mm Druck? Wie viel Gramm Wasser werden hierbei gebildet?

8. Wie viel Gramm Stickstoff erhält man aus 75 g Kaliumnitrit, das mittels Salmiak in Ammoniumnitrit verwandelt wird? Welchen Raum nimmt diese Stickstoffmenge bei 25^0 und 710 mm Barometerstand ein?

9. Wie viel Gramm Salzsäuregas ist erforderlich, um 22,4 l Ammoniak unter normalen Bedingungen zu neutralisieren?

Gruppe der Halogene oder Salzbildner.

Hierher gehören Fluor, Chlor, Brom und Jod. Diese Elemente zeigen große Ähnlichkeit in ihrem Verhalten und vereinigen sich direkt mit den Metallen zu Salzen, weshalb sie Salzbildner oder Halogene (von hals, das Salz, und gennaein, erzeugen) genannt werden. Sie kommen nicht im freien Zustand in der Natur vor.

Chlor (Chlorum), Cl, (35,46) 35,5.

Vorkommen. In der Natur tritt das Chlor hauptsächlich verbunden mit verschiedenen Metallen, wie Natrium, Kalium und Magnesium, auf. In größter Menge kommt es an das Natrium gebunden als Chlornatrium (Kochsalz) vor. Im festen Zustand

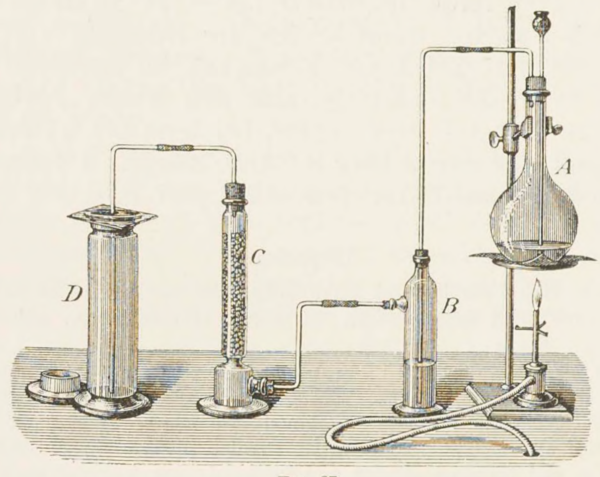


Fig. 27.

in der Erdrinde abgelagert, bildet letzteres das Steinsalz, außerdem ist es aber in größerer Menge im Meerwasser aufgelöst.

Darstellung. Das Chlor kann auf verschiedene Weisen dargestellt werden.

1. Durch Erwärmen von Braunstein mit Salzsäure:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O.$$

An die Stelle der 2 Sauerstoffatome treten also zunächst 4 Chloratome; die entstandene Verbindung ist aber sehr unbeständig und zerfällt sehr leicht in Manganchlorür und freies Chlor.

Dazu kann man den in Fig. 27 abgebildeten Apparat benützen. Das im Kolben A entwickelte Chlor leitet man in der

Flasche B durch Wasser um es zu waschen und fängt es über warmem Wasser auf oder auch, indem man das Gasleitungsrohr bis auf den Boden des Gefäßes gehen läßt und die Öffnung mit Watte oder einer durchlochten Glasplatte verschließt. Wegen des hohen spezifischen Gewichts wird sich das Chlor unten ansammeln und die Luft allmählich aus dem Gefäß verdrängen. Soll es ganz trocken sein, so leitet man es noch über Chlorcalcium, das sich in C befindet.

2. Statt von der fertig gebildeten Salzsäure auszugehen kann man auch ein Salz derselben, nämlich Chlornatrium, anwenden und daraus mittels Schwefelsäure die Salzsäure frei machen. Man wendet eine Mischung von 1 Gew.-Tl. Chlornatrium und 1 Gew.-Tl. Braunstein an, die in dem Entwicklungskolben mit dem erkalteten Gemisch von 2 Gew.-Tl. Schwefelsäure und 1 Gew.-Tl. Wasser gemengt wird. Es findet folgender Prozeß statt:

$$2NaCl + MnO_2 + 3H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2.$$

Hierbei wird alles Chlor frei und die Entwicklung ist eine sehr gleichmäßige.

3. Durch Elektrolyse der Salzsäure oder einer Chlornatriumlösung (s. Einleitung).

4. Man läßt Salzsäure auf Chlorkalk einwirken. 4 Gew.-Tl. Chlorkalk werden mit 1 Gew.-Tl. gebrannten Gipses vermengt und die Mischung in Würfel geformt, welche dann im Kippschen Apparat mit Salzsäure zusammengebracht werden.

5. Nach Deacon; nur im großen in Anwendung. Ein Gemisch von Salzsäuregas und Luft wird über erhitzte Ziegelsteine geleitet, es wird dann der Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser oxydiert:

$$2HCl + O = H_2O + Cl_2.$$

Noch leichter findet dieser Prozeß statt, wenn die Steine mit Kupfervitriol- oder Kupferchloridlösung getränkt sind.

Eigenschaften. Das Chlor ist ein gelblich-grünes Gas, daher sein Name (von chloros, grüngelb). Es ist nicht brennbar und hat einen unangenehmen, erstickenden Geruch. Schon in geringer Menge eingeatmet, greift es die Atmungsorgane an und reizt zu Husten. In größerer Menge verursacht es Bluthusten. Bei 0^0 geht es unter einem Druck von 6 Atmosphären und bei -34^0 unter gewöhnlichem Druck in eine gelblich-grüne Flüssigkeit über, die bei -102^0 zu einer gelben, kristallinischen Masse erstarrt. Das Chlor ist schwerer als die Luft, sein spezifisches Gewicht ist 2,45. In Wasser ist es ziemlich löslich, bei 15^0 löst 1 Volumen

Wasser etwa 2 Volumen Chlor auf. Diese Lösung, welche die Farbe und den Geruch des gasförmigen Chlors besitzt, heißt Chlorwasser. Bei höherer Temperatur löst sich viel weniger Chlor auf. Will man Chlorwasser aufbewahren, so muß dies im Dunkeln oder in geschwärzten Flaschen geschehen. Unter der Einwirkung des Lichtes geht folgender Prozeß vor sich:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

Es entsteht also Chlorwasserstoff und Sauerstoff; in ähnlicher Weise wirkt das Chlor, auch ohne Mitwirkung des Lichtes, auf Wasser ein, wenn gleichzeitig eine Substanz vorhanden ist, die sich mit Sauerstoff verbinden kann. Es wirkt daher oxydierend (als indirektes Oxydationsmittel). Darauf beruht auch häufig seine Wirkung auf die meisten organischen Farbstoffe; sie werden durch Chlor gebleicht, besonders bei Anwesenheit von Wasser. Blaues angefeuchtetes Lackmuspapier wird in Chlorgas weiß, Indigolösung wird entfärbt oder bräunlich. Das Chlor ist ferner ausgezeichnet durch seine große Affinität zu den übrigen Elementen; mit vielen verbindet es sich direkt unter Feuererscheinung.

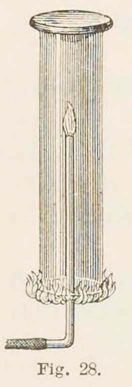


Fig. 28.

Mit Wasserstoff verbindet es sich sehr gern, es verbrennt daher in Wasserstoff oder auch umgekehrt der Wasserstoff in Chlorgas.

Wird Wasserstoff, der sich in einem größeren Zylinder befindet, entzündet und der Zylinder, wie es Fig. 28 zeigt, über ein Glasrohr gehalten, aus welchem Chlor ausströmt, so entzündet sich das Chlor und verbrennt in dem Wasserstoff. Ein Gemisch von gleichen Raumteilen Chlor- und Wasserstoff (höchstens in $^1/_4$ Literzylinder in nicht zu hellem Raum) einer Flamme genähert, verbrennt unter Verpuffung. Wenn ein solches Gemisch dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wird, findet eine heftige Explosion statt (Chlorknallgas). Nicht bloß mit freiem Wasserstoff verbindet sich das Chlor, sondern es entzieht Wasserstoffverbindungen den Wasserstoff, um sich damit zu vereinigen. Auch hierauf beruht die Zerstörung von manchem Farbstoff. Wird ein Kerzenlicht in Chlorgas gebracht, so brennt dasselbe eine Zeit lang weiter, aber mit einem völlig anderen Aussehen. Das Chlor verbindet sich nämlich unter Flammenbildung mit dem Wasserstoff der aufsteigenden Dämpfe unter Ausscheidung des Kohlenstoffs als Rußwolken. Mit den Metallen verbindet sich das Chlor ebenfalls häufig unter Feuererscheinung; sie verbrennen im Chlor. Wird

gepulvertes Antimon in einen mit Chlorgas gefüllten Zylinder oder Kolben gestreut, so findet ein Funkenregen statt. Der Boden des Gefäßes wird am besten mit einer Schicht trockenen Sandes bedeckt, um zu starkes Erhitzen und darauffolgendes Springen zu vermeiden. Streifen fein ausgeschlagenen Messings (unechtes Blattgold), in Chlor gebracht, entzünden sich darin. Bei diesen Prozessen entstehen Verbindungen der Metalle mit Chlor, die man Chlorüre oder Chloride nennt. Erstere enthalten auf die gleiche Menge Metall weniger Chlor als die letzteren. Die Chlorüre entsprechen den Oxydulen, die Chloride den Oxyden des betreffenden Metalls, nur treffen auf je 1 Atom Sauerstoff 2 Atome Chlor.

Anwendung. Das Chlor zerstört verschiedene niedere Organismen oder Keime derselben, welche ansteckende Krankheiten verursachen, daher wird es als Desinfektionsmittel benützt. Ferner verwendet man es zum Bleichen und zur Herstellung verschiedener Chlorverbindungen, besonders des Chlorkalkes.

Geschichtliches. Das Chlor wurde von Scheele 1774 entdeckt.

Verbindungen des Chlors.

Von den Verbindungen mit Sauerstoff ist von größerer Bedeutung das Chlormonoxyd oder Unterchlorigsäureanhydrid, Cl_2O.

Von den Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff sind hier zu erwähnen:

unterchlorige Säure, $HOCl$, und

Chlorsäure, HO_3Cl.

Beide sind nicht im reinen Zustand bekannt.

Chlormonoxyd. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Chlor über (gefälltes) Quecksilberoxyd unter guter Abkühlung mit Eis leitet:

$$HgO + 2Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O.$$

Das Unterchlorigsäureanhydrid entsteht hierbei als ein braungelbes Gas, welches sich bei starker Abkühlung zu einer rotbraunen, bei $+5^0$ siedenden Flüssigkeit verdichtet. Es zersetzt sich sehr leicht unter heftiger Explosion. Von Wasser wird es leicht aufgelöst und geht dabei über in unterchlorige Säure:

$$Cl_2O + H_2O = Cl_2O_2H_2 = 2ClOH.$$

Im reinen Zustand ist weder die Säure noch ein Salz derselben bekannt. Nur in wässeriger Lösung können sie hergestellt werden. Die freie Säure sowohl als auch ihre Salze sind leicht zersetzlich und ausgezeichnet durch ihre stark bleichende Wirkung. Kommt

die unterchlorige Säure mit Salzsäure zusammen, so findet Zersetzung in Chlor und Wasser statt:

$$HOCl + HCl = HOH + Cl_2.$$

Unterchlorigsaure Salze oder Hypochlorite werden erhalten, wenn man zur Lösung der unterchlorigen Säure die entsprechende Menge einer Base hinzusetzt. Meistens stellt man sie gemengt mit Chlormetallen her, indem man in die kalte, verdünnte Auflösung eines Metallhydroxyds Chlor einleitet, ohne daß dieses im Überschuß auftritt. So erhält man unterchlorigsaures Kalium, vermengt mit Chlorkalium, wenn man dazu eine kalte, verdünnte Auflösung von Kaliumhydroxyd anwendet:

$$2KOH + Cl_2 = KOCl + KOH + HCl = KOCl + KCl + HOH.$$

Diese Lösung wird, ebenso wie die aus dem Natriumhydroxyd erhaltene, als Bleichflüssigkeit angewendet. Ein ähnlicher Vorgang findet statt, wenn man in Kalkmilch, d. i. Calciumhydroxyd mit Wasser vermengt, Chlor einleitet. Man bekommt dann ein Gemisch von $CaCl_2$ und $Ca(OCl)_2$. Natriumhypochlorit als Bleichflüssigkeit wird sehr häufig erhalten durch Elektrolyse einer Chlornatriumlösung unter Abkühlen.

Chlorsäure. Diese Verbindung ist ebenfalls nur in wäßriger Lösung bekannt. Man erhält sie, wenn man chlorsaures Baryum, in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge von Schwefelsäure versetzt. Es entsteht unlösliches schwefelsaures Baryum, ein sogenannter Niederschlag, und freie in Lösung bleibende Chlorsäure:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HClO_3.$$

Nach dem Absetzen des schwefelsauren Baryums kann die Lösung der Chlorsäure abgegossen oder mit einem Heber abgehoben und im luftverdünnten Raum bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Sirupdicke eingedampft werden. Die so erhaltene Chlorsäure enthält noch etwa 60% Wasser und bildet eine dickliche, stechend riechende und farblose Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen zersetzt. Sie wirkt sehr kräftig oxydierend. Papier mit der Säure in Berührung gebracht, entzündet sich. Ihre Salze, die im reinen Zustand bekannt sind, werden auch Chlorate genannt. Das wichtigste ist das chlorsaure Kalium. Dasselbe wird erhalten, indem man in eine heiße konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd Chlor in geringem Überschuß einleitet. Es entsteht dann zunächst wie oben unterchlorigsaures Kalium und Chlorkalium neben etwas freier unterchloriger Säure, welche folgenden Prozeß veranlaßt:

$$3KOCl = 2KCl + KO_3Cl.$$

Die Bildung des Chlorats wird durch Wärme beschleunigt.

Das Kaliumchlorat ist viel schwerer in Wasser löslich als das gleichzeitig entstandene Chlorkalium, es scheidet sich in weißen blättrigen Kristallen aus und kann durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt werden. Wird Kaliumchlorat mit leicht entzündlichen Körpern, wie Kohle, Schwefel, Papier, zusammengerieben oder erhitzt, so können heftige Explosionen eintreten, wie dies zu beobachten ist, wenn man in einer Reibschale Schwefel mit einer Federmesserspitze voll (aber nicht mehr!) chlorsauren Kaliums zusammenreibt. Daher ist bei der Handhabung dieses Salzes große Vorsicht anzuwenden. Benützt wird es zur Herstellung von Sauerstoff und als Oxydationsmittel.

Das der Chlorsäure entsprechende Anhydrid ist nicht bekannt.

Mit Wasserstoff bildet das Chlor nur eine Verbindung, nämlich

Chlorwasserstoff oder Salzsäuregas, HCl.

Vorkommen. In geringer Menge kommt der Chlorwasserstoff in den Gasen vor, welche aus den Kratern von Vulkanen aufsteigen. Wichtig ist sein Vorkommen bis zu etwa $^1/_3\,^0/_0$ im menschlichen Magensaft, wo er eine große Rolle bei der Verdauung spielt. Er entsteht, wenn Chlor in Wasserstoff verbrennt.

Darstellung. Um ihn darzustellen erhitzt man Chlornatrium mit Schwefelsäure:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl.$$

Es tritt dabei an die Stelle eines Wasserstoffatoms in der Schwefelsäure ein Natriumatom. Nur bei bedeutend höherer Temperatur wird auch das zweite Wasserstoffatom durch ein weiteres Natriumatom ersetzt.

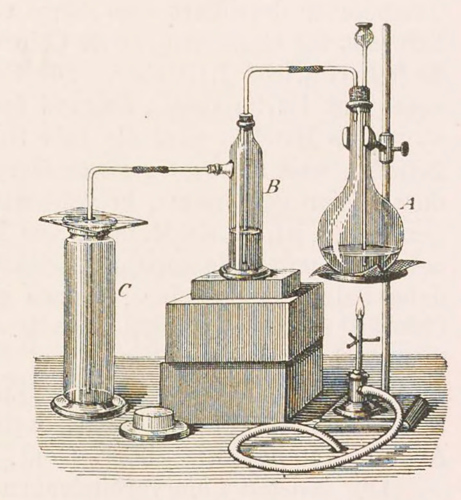


Fig. 29.

In dem Kolben A (Fig. 29) wird Steinsalz oder Kochsalz mit konzentrierter Schwefelsäure schwach erwärmt und das entweichende Gas mittels wenig Wasser oder Salzsäure in B gewaschen. Es wird ähnlich aufgefangen wie Chlor oder auch über Quecksilber.

Eigenschaften. Der Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechend saurem Geruch. Kommt er an die Luft, so bildet er weiße Nebel, indem er gleichsam den Wasserdampf verdichtet und sich darin auflöst. Er ist nicht atembar und nicht brennbar, kann auch die Verbrennung nicht unterhalten. Sein spezifisches Gewicht ist 1,269. Bei 10° wird er durch einen Druck von 40 Atm., bei —83° durch den Druck einer Atmosphäre flüssig. Von Wasser wird er begierig aufgelöst, daher kann Chlorwasserstoff nicht über Wasser aufgefangen werden. 1 Volumen Wasser löst bei 0° 500 Volumen des Gases. Wird daher ein Fläschchen mit Salzsäuregas gefüllt, dann mit dem Finger verschlossen und die Mündung unter Wasser gebracht, so stürzt beim Wegziehen des Fingers das Wasser mit Gewalt in das Gefäß. Diese Auflösung bezeichnet man als Salzsäure (aus Kochsalz, gewöhnlich als Salz bezeichnet, hergestellte Säure). Ist das Wasser mit Chlorwasserstoff gesättigt, so haben wir die konzentrierte Salzsäure. Dieselbe raucht an der Luft, weil daraus Chlorwasserstoff entweicht. Verdünnte Säure raucht nicht. Die konzentrierte Säure hat das spezifische Gewicht 1,19 und enthält etwa 40 % Salzsäuregas. Wird sie erhitzt, so entweicht Chlorwasserstoffgas und es steigt der Siedepunkt allmählich bis auf 110°. Bei dieser Temperatur destilliert eine Säure von bestimmtem Gehalt, nämlich mit 20 Gewichtsprozent Chlorwasserstoff, und vom spezifischen Gewicht 1,10 über. Die Salzsäure riecht und reagiert sauer und ist im reinen Zustand farblos. Die gewöhnliche Salzsäure des Handels oder die rohe Salzsäure ist dagegen gelblich gefärbt, weil sie eine geringe Menge Eisenchlorid enthält, das durch seine gelbbraune, in verdünnter Lösung gelbe Farbe ausgezeichnet ist. Viele Metalle, wie Eisen, Zink, werden von der Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Es entstehen dabei Salze der Salzsäure, welche gleich sind dem Chlorid oder Chlorür des betreffenden Metalls. Bei Anwendung von Zink findet folgender Prozeß statt:

$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2.$$

Chlorzink entsteht auch, wenn Chlor auf Zink einwirkt. Andere Metalle, wie Silber, Gold, sind in Salzsäure unlöslich.

Die meisten Chlorverbindungen der Metalle sind in Wasser löslich. Unlöslich ist das Chlorsilber. Setzt man daher zu Salzsäure oder zu der Lösung eines Chlormetalles, wie Kochsalz, eine Auflösung von salpetersaurem Silber, so wird sich unlösliches Chlorsilber bilden, das sich in Form von weißen, sich zusammen-

ballenden Flocken ausscheidet — es bildet sich ein käsiger Niederschlag, der auch in Säuren unlöslich ist, sich aber in Ammoniak auflöst:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3.$$

Daher kann man mittels salpetersauren Silbers Salzsäure und Chlormetalle erkennen.

Anwendung. Die Salzsäure wird benützt zur Herstellung von Chlor, zum Reinigen und Beizen von einigen Metallen, ferner im chemischen Laboratorium.

Königswasser. Ein Gemisch aus 3 Volumen Salzsäure und 1 Volumen Salpetersäure wird Königswasser genannt, weil diese Mischung auch Gold, den König der Metalle, auflöst. Diese kräftige Wirkung beruht besonders darauf, daß in dem Königswasser Chlor frei wird.

Aufgaben.

1. Wie viel Gramm Cl erhält man mittels 110 g Braunstein, wenn derselbe 78 % MnO_2 enthält?
2. Wie viele Liter Chlor erhält man im vorigen Beispiel unter normalen Bedingungen?
3. Bei einer elektrolytischen Zersetzung von Salzsäure wurden 250 ccm Wasserstoff unter normalen Bedingungen erhalten; wie viele Gramm Chlorwasserstoff sind dabei zersetzt worden?
4. Wie viele Gramm unterchlorigsaures Natrium können aus 100 g Natriumhydroxyd erhalten werden und wie viele Gramm Chlor sind dazu notwendig?
5. Wie viele Gramm Chlorwasserstoff entstehen aus 5 kg Kochsalz und wie viel Schwefelsäure ist dazu nötig, wenn die Reaktion bei mäßiger Erwärmung vor sich geht?
6. Wie viel 20prozentige Salzsäure kann mit dem im vorigen Beispiel erhaltenen Chlorwasserstoff dargestellt werden?
7. Aus Kaliumhydroxyd und Chlor sollen 150 g Kaliumchlorat dargestellt werden. Wie viele Gramm Chlor werden dazu gebraucht? Wie viel 25prozentige Salzsäure und reiner Braunstein ist hierzu nötig, wenn beide vollständig zur Zersetzung gelangen?
8. Wie viele Liter füllt unter normalen Bedingungen ein in Grammen ausgedrücktes Molekulargewicht (ein Gramm-Molekül) Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak und Chlorwasserstoff aus? Was läßt sich aus den erhaltenen Resultaten folgern und mit welcher Regel stehen sie in Zusammenhang?

Brom (Bromum), Br, (79,92) 80.

Vorkommen. Dieses Element kommt ebensowenig frei in der Natur vor wie das Chlor. Das Meerwasser und viele Salzquellen (Solen) enthalten geringe Mengen von Bromnatrium und Brommagnesium. Dieselben Brommetalle kommen auch in manchen

Mineralquellen, wie in der Adelheidsquelle bei Heilbrunn, vor. Besonders wichtig ist ferner das Vorkommen dieser Brommetalle in den sogenannten Abraumsalzen des Salzlagers von Staßfurt bei Magdeburg, d. h. in den Salzschichten, die über dem Steinsalz abgelagert sind.

Darstellung. Das Brom wird namentlich aus den Mutterlaugen von der Bearbeitung der Staßfurter Abraumsalze, in denen sich nämlich die Bromverbindungen wegen ihrer großen Löslichkeit ansammeln, dargestellt.

Es wird zu diesem Zweck die Mutterlauge mit einer entsprechenden Menge von Braunstein und Schwefelsäure destilliert und das übergehende Brom in gekühlten Vorlagen verdichtet. Dabei findet ein ganz ähnlicher Prozeß wie bei der Darstellung des Chlors statt. Auch mittels Chlor kann das Brom aus den Mutterlaugen gewonnen werden.

Eigenschaften. Das Brom ist eine rotbraune Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch (daher sein Name von bromos, Gestank). Es siedet bei 63° und erstarrt bei etwa — 7°. Bei 0° hat es das spezifische Gewicht 3,1872. Es verdunstet auch schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr stark und bildet rotbraune Dämpfe. In Wasser löst es sich leichter als Chlor auf zu einer rotbraunen Flüssigkeit (Bromwasser). Gegen die andern Elemente verhält es sich ähnlich wie das Chlor; doch ist seine Affinität nicht mehr so groß. Daher kann man aus den Verbindungen mit Metallen das Brom mittels Chlor frei machen. Setzt man zu einer Bromkaliumlösung Chlorwasser, so färbt sich die Lösung von dem ausgeschiedenen Brom gelbbraun. Seine Verbindungen mit den Metallen werden als Bromüre beziehungsweise Bromide bezeichnet.

Anwendung. Brom wird besonders zur Herstellung von Bromverbindungen und künstlichen Farbstoffen benützt. Bromverbindungen werden in der Medizin und Photographie angewendet. Bromsilber verhält sich ähnlich wie Chlorsilber.

Balard entdeckte das Brom 1826 in der Mutterlauge von der Seesalzgewinnung.

Mit Wasserstoff bildet es den Bromwasserstoff, BrH.

Jod (Jodum), J, (126 92) 127.

Vorkommen. Das Jod kommt ebenfalls nur mit Metallen verbunden in der Natur vor, besonders als Jodnatrium und Jodmagnesium, welche die Brom- und Chlorverbindungen begleiten.

In sehr verdünntem Zustand kommen diese Jodmetalle im Meerwasser vor, in konzentrierterem in manchen Mineralquellen, wie in der Adelheidsquelle bei Heilbrunn in Oberbayern, in der Marienquelle bei Seeg im Algäu, Hall in Oberösterreich. Auch begleiten Jodverbindungen den Natriumsalpeter. Aus dem Meerwasser sammelt es sich in manchen Tangen an; daher sind Jodverbindungen auch in der Asche solcher Tange enthalten, woraus das Jod gewonnen wird.

Darstellung. Die Asche, welche neben den Jodmetallen noch verschiedene andere Salze enthält, wird mit Wasser ausgelaugt. Die erhaltene Lösung wird teilweise abgedampft und durch Auskristallisieren die schwerer löslichen Salze von den äußerst leicht löslichen Jodmetallen, welche in der Mutterlauge bleiben, getrennt. Letztere wird dann mit Braunstein und Schwefelsäure in geeigneten Apparaten erhitzt, wodurch das Jod, ganz ähnlich wie das Chlor aus dem Chlornatrium, frei wird und sich in Vorlagen verdichtet. Auch aus den Mutterlaugen von der Reinigung des Natriumsalpeters wird Jod dargestellt.

Eigenschaften. Das Jod bildet schwarzgraue, metallisch glänzende Blättchen vom spezifischen Gewicht 4,93. Bei 116^0 schmilzt es zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit und siedet bei 183^0, wobei es in ein schön violettblau gefärbtes Gas übergeht (daher sein Name von jodés, veilchenblau). Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur ist es ziemlich flüchtig. Es hat einen ähnlichen, wenn auch viel schwächeren Geruch als wie Chlor. In Wasser löst es sich sehr schwer auf, 1 Gew.-Tl. in etwa 3600 Gew.-Tl. Wasser, zu einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit. Leicht ist es in Alkohol und Äther mit brauner Farbe löslich. Die Auflösung in Alkohol bezeichnet man als Jodtinktur. In Schwefelkohlenstoff und Chloroform löst es sich mit schön violetter Farbe, mit der Farbe seines Dampfes.

Stärkekleister oder überhaupt mit Wasser gekochte Stärke wird auch von sehr geringen Mengen Jods blau gefärbt (sehr empfindliche Reaktion auf Jod). Seine Affinität zu den übrigen Elementen ist geringer als die des Chlors und Broms. Mit den Metallen verbindet es sich meistens direkt, auch mit mehreren Nichtmetallen. Aus den Jodmetallen sowie aus der Verbindung mit Wasserstoff wird das Jod durch Chlor oder Brom ausgetrieben. Setzen wir zu einer Auflösung von Jodkalium Schwefelkohlenstoff, so bleibt dieser unverändert; wird aber etwas Chlorwasser hinzugefügt, so färbt sich der Schwefelkohlenstoff,

besonders beim Umschütteln, von dem ausgeschiedenen und aufgelösten Jod violett:

$$KJ + Cl = KCl + J.$$

Anwendung. Das Jod und seine Verbindungen werden in der Medizin benützt. Das Jodsilber, welches sich ähnlich verhält wie das Chlorsilber, wird in der Photographie angewendet.

Das Jod wurde 1811 von Courtois in Paris entdeckt.

Mit Wasserstoff bildet es den Jodwasserstoff, JH.

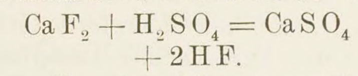
Fluor, F, 19.

Vorkommen. Das Fluor kommt in der Natur besonders an Calcium gebunden als Flußspat, CaF_2, vor. In geringer Menge ist es auch im Schmelz der Zähne und in den Knochen enthalten.

Darstellung und Eigenschaften. Obgleich Fluorverbindungen schon seit langer Zeit bekannt sind, so gelang es doch erst 1886 dem französischen Chemiker Moissan, das Fluor selbst darzustellen. Er erhielt es durch Elektrolyse von wasserfreiem Fluorwasserstoff, der etwas Fluorkalium enthielt, in einem U-förmigen Platin- oder auch Kupferrohr bei -23^0. Am + Pol entwickelte sich das Fluor als schwach gelblichgrünes Gas von chlorähnlichem Geruch. Es hat die größte Affinität zu den andern Elementen; nur mit Sauerstoff konnte es bis jetzt nicht verbunden werden. Das Wasser zersetzt es sofort, wobei Fluorwasserstoff und Sauerstoff, bezw. Ozon, entstehen. Seine wichtigste Verbindung ist

Fluorwasserstoff oder Flußsäure, HF.

Diese Verbindung ist schon seit längerer Zeit bekannt. Man erhält Fluorwasserstoff, wenn man Flußspatpulver mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt:



$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF.$$

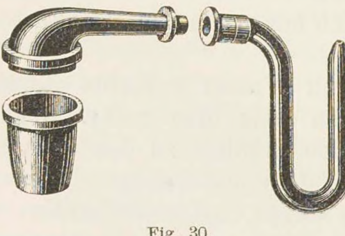


Fig. 30.

Da der Fluorwasserstoff Glas angreift, so muß seine Herstellung in Platin- oder Bleigefäßen vorgenommen werden, wie ein solches in Fig. 30 abgebildet ist.

In den Tiegel kommt das Gemisch von Schwefelsäure und Flußspat, in die U-Röhre Wasser, wenn wäßrige Säure dargestellt werden soll, außerdem wird die U-Röhre mit Eis oder Schnee abgekühlt, die Fugen werden mit Gips verkittet.

Der Fluorwasserstoff bildet über 19,5° ein farbloses, stechend riechendes Gas, das an der Luft Nebel bildet, unter 19,5° eine farblose, rauchende Flüssigkeit; der Siedepunkt liegt also bei 19,5°. In Wasser löst er sich ziemlich leicht auf und man erhält dann verdünnte wäßrige Flußsäure. Auf der Haut erzeugt auch die verdünnte Säure heftige Entzündungen; die gasförmige Säure wirkt schädlich auf die Atmungsorgane, deshalb ist bei ihrer Anwendung große Vorsicht geboten. Besonders merkwürdig ist sie durch ihr Verhalten zu Kieselsäureanhydrid, SiO_2, und den Verbindungen desselben. Kommt sie mit diesem zusammen, so entsteht gasförmiges Fluorsilicium und Wasser:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O.$$

Darauf beruht die ätzende Wirkung der Flußsäure auf Glas und Porzellan. Sie muß daher in Platin-, Blei- oder Guttaperchagefäßen aufbewahrt werden. Beim Ätzen mit Flußsäure werden jene Stellen, welche nicht verändert werden sollen, durch Überziehen mit Wachs, Asphalt usw., Substanzen, die von Flußsäure nicht angegriffen werden, geschützt. Wird eine Glasplatte bis zum Schmelzpunkt des Wachses erwärmt und etwas Wachs darauf gelegt, so kann nach dem Schmelzen dasselbe durch geeignete Bewegung gleichmäßig verteilt werden, so daß nach dem Erkalten die Platte mit einer dünnen Wachsschicht überzogen ist. Wird an den zu ätzenden Stellen das Wachs mittels eines Metallstiftes hinweggenommen, etwa Schriftzüge hineingeschrieben, und dann die Platte auf einen Blei- oder Platintiegel gelegt, der eine erwärmte Mischung von Flußspat und Schwefelsäure enthält, so findet Ätzung statt. Nach einiger Zeit kann das Wachs durch Erwärmen und Abreiben mit Filtrierpapier beseitigt werden. Ebenso wäre Ätzung eingetreten, wenn man wäßrige Flußsäure auf die Platte gebracht hätte.

Die Flußsäure wird besonders zum Einätzen von Schriftzügen oder Zeichnungen in Glas und Porzellan sowie auch zum Löslichmachen von kieselsauren Salzen benützt, Fluornatrium und Fluorammonium als Konservierungsmittel.

Wertigkeit oder Valenz der Elemente. Empirische und Konstitutionsformeln.

Vergleichen wir die Verbindungen, welche der Wasserstoff mit Chlor, Sauerstoff und Stickstoff bildet, so sehen wir, daß

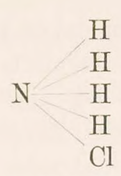
ein Atom dieser Elemente eine verschiedene Anzahl von Wasserstoffatomen binden kann:

$$HCl$$
$$H_2O$$
$$H_3N.$$

Das Chloratom kann sich nur mit einem Wasserstoffatom verbinden, es ist daher seine Verbindungsfähigkeit mit einem Wasserstoffatom gesättigt. Umgekehrt kann ein Wasserstoffatom nur ein Chloratom binden. Das Sauerstoffatom ist erst gesättigt, wenn es mit zwei, das Stickstoffatom, wenn es mit drei Wasserstoffatomen vereinigt ist. In ähnlicher Weise gibt es Atome, die zur Sättigung 4, 5 und mehrere Wasserstoff- oder Chloratome brauchen. Das Chloratom besitzt also dem Wasserstoff gegenüber die geringste atombindende Kraft, eine größere das Sauerstoffatom und eine noch größere das Stickstoffatom. Man nennt diese Fähigkeit die Wertigkeit oder Valenz der Elemente. Wasserstoff und Chlor werden als einwertig bezeichnet, sie besitzen nur eine Bindungseinheit oder Valenz, und damit wird gleichsam die Wertigkeit der übrigen Elemente gemessen. Einwertig sind ferner Brom, Jod, Fluor, Natrium usw.; der Sauerstoff ist zwei-, der Stickstoff dreiwertig. In ähnlicher Weise gibt es 4-, 5-, 6- und mehrwertige Elemente. Unter Wertigkeit verstehen wir daher jene Anzahl von Wasserstoff- oder Chloratomen, mit denen sich ein Atom des betreffenden Elementes im höchsten Fall verbinden kann. Um die Wertigkeit eines Elementes auszudrücken, benützt man entweder römische Ziffern, die man über das Symbol schreibt, oder man versieht das Symbol mit der entsprechenden Anzahl von Strichen. Die Zweiwertigkeit des Sauerstoffs kann daher in folgender Weise ausgedrückt werden:

$$O^{II} \text{ oder: } O = \text{ oder: } -O-.$$

Die Wertigkeit eines Elementes ist nicht unter allen Bedingungen eine gleich große oder konstante. So tritt der Stickstoff nicht immer drei-, sondern auch fünfwertig auf. Es kommt auf die Natur der Elemente an, die mit demselben verbunden sind. Gegen Wasserstoff für sich oder Chlor für sich ist er nur dreiwertig; kann er sich aber gleichzeitig mit beiden verbinden, so wirkt er als fünfwertiges Element, wie z. B. im Chlorammonium:



Auch die Halogene, von denen wir eben sahen, daß sie dem Wasserstoff gegenüber nur einwertig sind, können anderen Elementen, wie Sauerstoff, gegenüber als mehrwertig auftreten.

Von je zwei einwertigen Elementen kann nur eine Verbindung existieren, so von dem Chlor und Natrium nur die Verbindung Na—Cl, indem die Valenz des einen sich mit der des andern vereinigt. Ein Atom eines zweiwertigen Elements kann sich mit zwei einwertigen Atomen oder mit einem zweiwertigen Atom verbinden, wie ein Sauerstoffatom mit zwei Wasserstoffatomen oder mit einem zweiwertigen Quecksilberatom in folgender Weise:

$$O = H_2 \qquad O = Hg,$$

ein dreiwertiges Atom mit drei einwertigen, oder einem zweiwertigen und einem einwertigen, oder mit einem dreiwertigen usw. Bei der Vereinigung mehrwertiger Atome können aber noch andere Möglichkeiten eintreten. Wie vorhin erwähnt, kann sich ein zweiwertiges Atom mit zwei einwertigen verbinden (OH_2), es können sich aber auch zwei zweiwertige Atome mit nur zwei einwertigen verbinden, statt mit vier, wie dies beim Wasserstoffsuperoxyd der Fall ist. Wir können uns diese Tatsache durch die Annahme erklären, daß die zwei Sauerstoffatome unter sich mit je einer Valenz verbunden sind, dann bleiben noch zwei frei, an die sich der Wasserstoff anlagert, wie es folgende Formel verdeutlicht:

$$\begin{array}{l} O-H \\ | \\ O-H. \end{array}$$

Ähnliche Verhältnisse treten bei drei- und mehrwertigen Atomen auf. Bei diesen können etwa zwei Atome durch eine, zwei oder mehrere Valenzen unter sich verbunden sein. In besonders ausgesprochenem Maße ist dies bei dem vierwertigen Kohlenstoff der Fall, wie es folgende Formeln andeuten:

$$\begin{array}{ccc} \text{I.} & \text{II.} & \text{III.} \\ C\equiv & C= & C- \\ | & \| & ||| \\ C\equiv & C= & C-. \end{array}$$

Im ersten Falle bleiben daher sechs, im zweiten vier und im dritten zwei Verbindungseinheiten, die durch andere Elemente gesättigt werden können, übrig. Verbinden sich alle Valenzen der elementaren Atome unter sich, so haben wir das freie Element, wie:

H—H	O═O	N≡N.
Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff.

Status nascens, Entstehungszustand. In dem Augenblick, in welchem sich ein Element aus einer Verbindung ausscheidet, wird es zunächst in einzelnen Atomen auftreten, die sich aber dann sofort miteinander oder mit andersartigen Atomen verbinden. Daher kommt es wohl auch, daß sich in diesem Moment die Elemente wirksamer zeigen, daß sie leichter aufeinander einwirken, als wenn sie fertig gebildet sind. So wirkt der Wasserstoff in dem Moment, in welchem er sich aus einer Mischung von Zink und Schwefelsäure bildet, viel kräftiger reduzierend als das fertige Wasserstoffgas. Man sagt, das Element befindet sich im Entstehungszustand, im status nascens.

Gesättigte und ungesättigte Verbindungen. Sind in einer chemischen Verbindung die Wertigkeiten der einzelnen Atome alle miteinander verbunden, so heißt man die Verbindung eine gesättigte. Das Wasser ist daher eine gesättigte Verbindung. Sind dagegen noch einzelne Valenzen der Atome unbefriedigt, so ist die Verbindung eine ungesättigte, wie z. B. das Kohlenoxyd, CO. Von den vier Werten des Kohlenstoffs sind noch zwei frei: $= C = O$. Die ungesättigten Verbindungen haben das Bestreben in gesättigte überzugehen; sie verbinden sich daher gern mit noch andern Atomen. Das Kohlenoxyd verbindet sich leicht mit noch einem Atom Sauerstoff zu dem gesättigten Kohlendioxyd, $O = C = O$.

Ein Atom eines einwertigen Elementes läßt sich durch ein Atom eines andern einwertigen Elementes ersetzen, z. B. ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Natrium. Es sind daher diese Atome gleichwertig oder einander äquivalent. Ebenso sind die zweiwertigen unter sich äquivalent, die dreiwertigen Atome unter sich u. s. f. Ein Atom eines zweiwertigen Elementes kann nur durch zwei Atome eines einwertigen vertreten werden. Daher ist ein Atom eines zweiwertigen Elementes äquivalent zwei Atomen eines einwertigen, ein Atom eines dreiwertigen drei Atomen eines einwertigen usw.

Die Formel einer chemischen Verbindung ist entweder eine

empirische oder eine Konstitutionsformel (auch Strukturformel genannt).

Die erstere drückt nur aus, wie viele Atome der betreffenden Elemente im Molekül enthalten sind. Die Formel H_2O_2 sagt uns, daß im Molekül des Wasserstoffsuperoxyds 2 Atome Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff miteinander verbunden sind; sie deutet uns aber nicht an, wie die Atome miteinander vereinigt oder aneinander gelagert sind. Formeln, die uns darüber ein Bild geben, heißt man Konstitutionsformeln. Daher ist die Formel

$$\begin{array}{c} O-H \\ | \\ O-H \end{array}$$

die Konstitutionsformel für das Wasserstoffsuperoxyd; sie drückt nicht bloß aus, wie viele Atome der betreffenden Elemente im Molekül enthalten sind, sondern auch, wie sie aneinander gelagert sind. Im Wasser sind 2 Wasserstoffatome mit den 2 Werten des Sauerstoffs verbunden, wie es die Formel H—O—H oder HOH andeutet.

In der unterchlorigen Säure ist eine Valenz des Sauerstoffs mit Chlor, die andere mit Wasserstoff verbunden: H—O—Cl.

Selbstverständlich sind die Konstitutionsformeln für die Verbindung zweier einwertiger Elemente, wie für:

H—Cl, H—Br, H—J, H—F, Na—Cl.

Für viele Verbindungen mehrwertiger oder mehr- und einwertiger Elemente konnte die Konstitutionsformel noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

Stickoxydul, Stickoxyd, Sticktrioxyd und Salpetersäure besitzen wohl folgende Konstitution:

N ‖>O, N	—N=O	N=O >O, N=O	N=O =O \OH.
Stickoxydul	Stickoxyd	Stickstofftrioxyd	Salpetersäure

Säuren, Basen, Salze.

(Begriff einer Säure siehe bei Sauerstoff.)

Einteilung der Säuren. Je nach der Anzahl der in einer Säure enthaltenen, vertretbaren Wasserstoffatome unterscheidet man ein-, zwei- und mehrbasische Säuren. Daher sind die Salpeter- (HNO_3) und Chlorwasserstoffsäure (HCl) einbasische Säuren, die Schwefelsäure (H_2SO_4) dagegen ist eine zweibasische.

Die einfachsten Säuren sind die Verbindungen der Halogene mit Wasserstoff; außerdem gibt es aber Säuren, in welchen der

Wasserstoff mit einer sauerstoff- oder einer schwefelhaltigen Atomgruppe verbunden ist, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

HCl	$H(NO_3)$	
HBr	$H_2(SO_4)$	
HJ		
HF	$H_3(AsO_4)$ Arsensäure	$H_3(AsS_4)$ Sulfarsensäure.

Darnach kann man Haloid-, Oxy- und Sulfosäuren unterscheiden.

Säureradikal. Den Teil einer Säure, welcher mit Wasserstoff verbunden die Säure bildet, nennt man Säurerest oder Säureradikal. Das Säureradikal der Salzsäure ist daher das Cl, das der Schwefelsäure SO_4, das der Salpetersäure NO_3. Dieser Säurerest kann ein-, zwei- oder mehrwertig sein, je nach der Anzahl der damit verbundenen Wasserstoffatome.

(Begriff und allgemeines Verhalten der Basen siehe bei Sauerstoff.)

Einteilung der Basen. Basen sind auch häufig Verbindungen der Metalle mit der Atomgruppe (SH) oder mit der Hydrosulfylgruppe. So bildet das Natrium die beiden Basen

$Na(OH)$ und $Na(SH)$
Natriumhydroxyd — Natriumhydrosulfid.

Man unterscheidet daher Oxy- und Sulfobasen. Besonders wichtig sind die ersteren. Es gibt Basen, welche die Hydroxylgruppe ein, zwei und mehrere Male enthalten. Darnach unterscheidet man ein-, zwei- und mehrsäurige Basen. Das $NaOH$ ist eine einsäurige, das Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$, eine zweisäurige Base.

Salze. Wirkt eine Säure auf eine Base ein, so verschwinden sowohl die Eigenschaften der Säure als auch jene der Base; ihre Wirkungen werden gegenseitig aufgehoben oder neutralisiert, und es entsteht ein neuer Körper — ein Salz. Wenn wir Salzsäure und Natriumhydroxyd in dem Verhältnis zusammenbringen, wie es ihre Molekulargewichte ausdrücken, so verschwinden die Wirkungen beider, indem folgender Prozeß stattfindet:

$$HCl + NaOH = \underset{\text{Salz}}{NaCl} + \underset{\text{Wasser.}}{HOH}$$

Es ist also an die Stelle des Wasserstoffs der Säure ein Metall getreten. In ähnlicher Weise leitet sich von der Schwefelsäure, H_2SO_4, das Salz Na_2SO_4 ab. Wird in einer Säure der

Wasserstoff ganz oder teilweise durch ein Metall ersetzt, so entsteht ein Salz. Man kann sich die Salze auch von den Basen abgeleitet denken, nämlich:

$Na(Cl)$ von $Na(OH)$ und
$Na_2(SO_4)$ von $Na_2(OH)_2$.

Sie entstehen also aus den Basen, indem die Hydroxylgruppe durch einen Säurerest ersetzt wird. Wir können daher die Salze auch betrachten als Verbindungen von Metallen oder metallähnlichen Radikalen mit Säureresten.

Bezeichnung der Salze. Eine Bezeichnungsweise der Salze haben wir schon früher kennen gelernt. Außerdem ist noch eine andere gebräuchlich, die der Benennung der Halogenverbindungen mit den Metallen ähnlich ist. Wie man diese als Metallchloride, -bromide usw. bezeichnet, so hat man auch für die anderen Salze entsprechende Namen gebildet. Man gibt nämlich dem Säurerest, gleichsam dem zusammengesetzten Halogen, einen auf „at" endigenden Namen, so dem Rest SO_4 Sulfat, NO_3 Nitrat, ClO_3 Chlorat, und setzt diese Bezeichnung dem Namen des Metalls nach, daher die Benennung Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorat usw. Bei Säureresten, die weniger Sauerstoff enthalten, wird die Endung „it" angewendet, z. B. für NO_2 Nitrit, daher Kaliumnitrit für KNO_2. Bei noch sauerstoffärmeren Radikalen wendet man die Silbe „hypo" an, z. B. Kaliumhypochlorit für $KOCl$, für solche, die sehr reich an Sauerstoff sind, „per", z. B. Kaliumpermanganat.

Einteilung der Salze. Ist der Wasserstoff einer mehrbasischen Säure nur durch ein und dasselbe Metall ersetzt, so nennt man das Salz ein einfaches. Treten dagegen zwei verschiedene Metalle an die Stelle des Wasserstoffs einer Säure, so nennt man das Salz ein Doppelsalz, wie es in nachstehenden Formeln angedeutet ist:

HSO_4H	$NaSO_4Na$	$NaSO_4K$
Schwefelsäure	Einfaches Salz	Doppelsalz.

Die einfachen Salze werden a) in neutrale (oder normale), b) in saure, c) in basische eingeteilt.

a) Die neutralen oder normalen Salze entstehen, wenn aller vertretbare Wasserstoff einer Säure durch Metall ersetzt ist, z. B. H_2SO_4, Na_2SO_4, neutrales Natriumsulfat.

Die neutralen Salze reagieren häufig, aber nicht immer, neutral. Das neutrale Salz einer schwachen Säure, z. B. der Kohlensäure mit einer starken Base, wie Kaliumhydroxyd, hat

eine basische Reaktion, es ist die Säure gleichsam nicht imstande, die Eigenschaften der Base vollständig aufzuheben. Das neutrale Salz einer starken Säure mit einer schwachen Base kann sauer reagieren, wie das Salz der Schwefelsäure mit dem Kupferhydroxyd. Es bezieht sich daher die Bezeichnung neutral auf die Art der Zusammensetzung, nicht auf die Reaktion des Salzes.

b) Ein saures Salz entsteht, wenn in einer mehrbasischen Säure nicht alle vertretbaren Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind, z. B.

$$KHSO_4.$$

Dieses saure Salz enthält noch vertretbaren Wasserstoff, wirkt daher auch noch wie eine Säure, reagiert stark sauer. Man bezeichnet es als saures schwefelsaures Kalium oder, da nur ein Wasserstoffatom ersetzt ist, als primäres Kaliumsulfat. Dieses Salz kann hergestellt werden, wenn man eine Schwefelsäurelösung genau in zwei Hälften teilt und zur einen so lang Kaliumhydroxyd hinzusetzt, bis die Reaktion neutral ist; es bildet sich dabei das neutrale oder sekundäre Sulfat:

$$2KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HOH.$$

Wird nun zum neutralen Salz die andere Hälfte der Säure hinzugefügt, so entsteht nach folgender Gleichung das saure Salz:

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4.$$

Man kann daher ein saures Salz auch auffassen als neutrales, verbunden mit überschüssiger Säure. Die zweibasischen Säuren können nur eine Reihe saurer Salze bilden, dreibasische Säuren dagegen zwei Reihen; in der einen Reihe saurer Salze ist nur noch ein Wasserstoffatom unersetzt, in der andern zwei, wie sich z. B. solche Salze von der dreibasischen Phosphorsäure, H_3PO_4, ableiten:

NaH_2PO_4	Na_2HPO_4	Na_3PO_4
Zweifachsaures oder primäres Natriumphosphat	Einfachsaures oder sekundäres Natriumphosphat	Neutrales oder tertiäres Natriumphosphat.

c) Basische Salze leiten sich von mehrsäurigen Basen ab, in welchen nicht alle Hydroxylgruppen durch Säurereste ersetzt sind. Von dem Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$ und der Salzsäure leiten sich folgende zwei Salze ab:

$Zn<^{OH}_{OH}$	$Zn<^{Cl}_{Cl}$	$Zn<^{OH}_{Cl}.$
	Neutrales	Basisches Salz.

Dieses basische Salz kann auch erhalten werden, wenn man eine Lösung von Chlorzink mit Zinkhydroxyd kocht:

$$ZnCl_2 + Zn(OH)_2 = 2Zn<^{OH}_{Cl}.$$

Man kann deshalb die basischen Salze auch auffassen als Verbindungen der neutralen mit den betreffenden Hydroxyden.

Wie schon erwähnt, entstehen Salze bei der Einwirkung von Säuren auf Basen, außerdem gibt es aber noch verschiedene andere Bildungsweisen der Salze.

Schwefel (Sulfur), $S^{II, IV \text{ und } VI}$, (32,07) 32.

Vorkommen. Der Schwefel kommt in der Natur sehr verbreitet vor, und zwar sowohl im freien Zustand als auch verbunden mit anderen Elementen. Frei kommt er besonders in vulkanischen Gegenden vor, so auf Sizilien, wo er in Lagern vermengt mit Ton, Gips und Mergel auftritt, in Süditalien, Louisiana, Kalifornien usw. Mit Metallen verbunden, bildet er die sogenannten

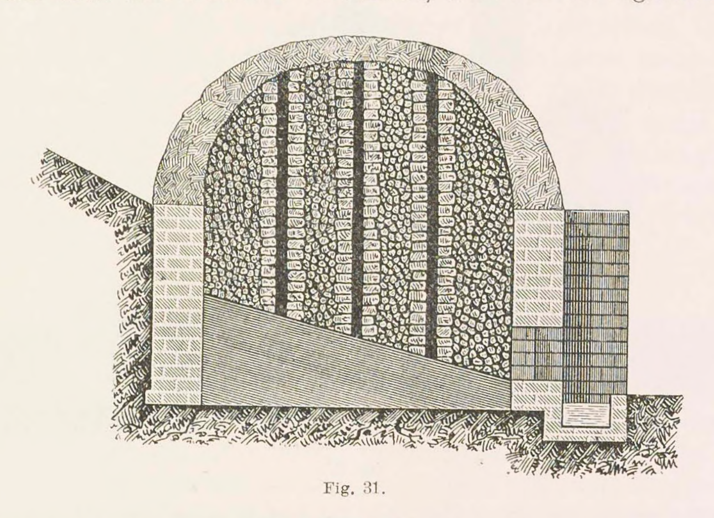


Fig. 31.

Kiese, Glanze und Blenden, wie den messinggelben Schwefelkies, FeS_2, die sehr lebhaft glänzende Zinkblende, ZnS, und den grauen, ebenfalls stark glänzenden Bleiglanz. Mit Metallen und Sauerstoff verbunden bildet er die schwefelsauren Salze, von welchen in besonders großer Menge das wasserhaltige, schwefelsaure Calcium oder der Gips, $CaSO_4 + 2H_2O$, in der Natur vorkommt. Endlich ist er gebunden in verschiedenen Pflanzen-

und Tierstoffen enthalten wie in den Eiweißsubstanzen, daher auch im Hühnerei.

Gewinnung. Er wird in größter Menge aus dem fertig gebildeten oder gediegen vorkommenden Schwefel auf Sizilien und in Nordamerika gewonnen. Von den beigemengten Gesteinsarten wird er durch Ausschmelzen mit überhitztem Wasserdampf oder

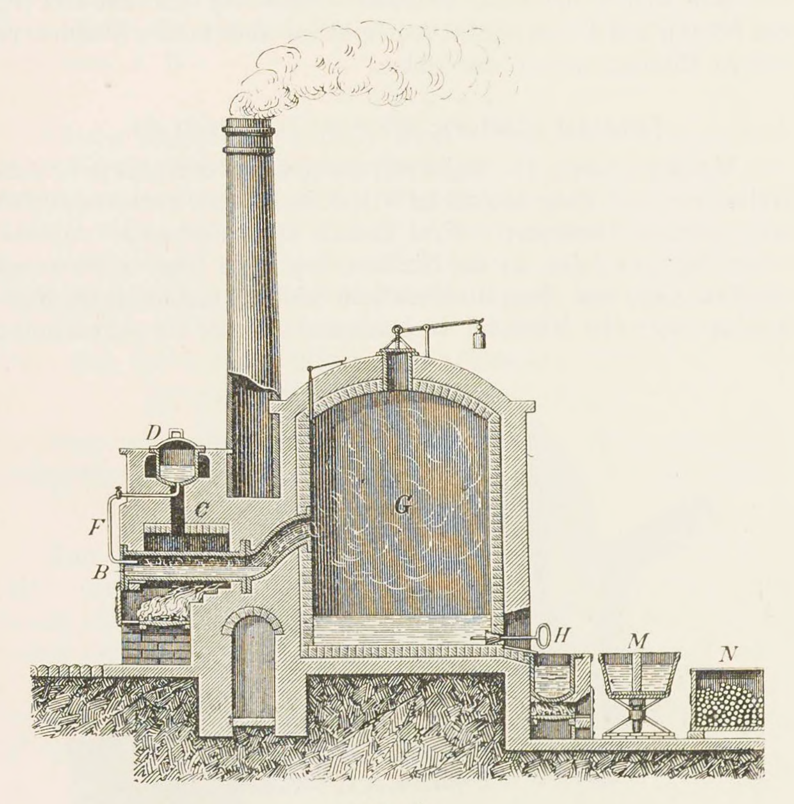


Fig. 32.

durch Verbrennen eines Teils des Schwefels getrennt. Im letzteren Fall werden die schwefelhaltigen Gesteine in Gruben angehäuft, an der Oberfläche mit Erdreich bedeckt, damit die Luft nur beschränkten Zutritt hat, und der Schwefel mittels Stroh in freigelassenen Kanälen entzündet. Am tiefsten Teil des Bodens sammelt sich dann der ausgeschmolzene Schwefel an (Fig. 31). Derselbe ist noch sehr unrein und bildet den Rohschwefel. Durch eine Destillation wird er gereinigt, wie dies Fig. 32 veranschaulicht.

Der Rohschwefel wird in eisernen Röhren (Retorten), welche in eine große gemauerte Kammer münden, erhitzt. Der gebildete Schwefeldampf kühlt sich in der Kammer anfangs bis zum festen Zustand ab, weshalb man fein verteilten Schwefel oder Schwefelblumen erhält. Allmählich steigt in der Kammer die Temperatur, besonders bei raschem Destillieren, und es wird dann der Schwefel nur noch bis zum flüssigen Zustand abgekühlt. Der flüssige Schwefel sammelt sich am Boden der Kammer an und wird in Stangenformen gegossen (Stangenschwefel). Die Verunreinigungen bleiben in der Retorte zurück. Eine geringe Menge von Schwefel wird auch aus dem Schwefelkies dargestellt, indem man denselben in Tonröhren, die mit einer Vorlage versehen sind, stark erhitzt; es findet dann eine teilweise Zersetzung statt, indem Schwefel frei wird und in der Vorlage sich verdichtet:

$$3\,FeS_2 = Fe_3S_4 + S_2.$$

Eigenschaften. Der Schwefel ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fester, gelber, spröder Körper. Er ist geschmack- und geruchlos. Bei 114,5° schmilzt er zu einer gelben, leicht beweglichen Flüssigkeit, die bei stärkerem Erhitzen braun und dickflüssig, bei noch stärkerem Erhitzen aber wieder dünnflüssig (Versuch in einem Proberöhrchen) wird. Bei 444,7° siedet der Schwefel, weshalb er destilliert werden kann. Sein Dampf ist gelbbraun. Wird er unter Luftzutritt über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so entzündet er sich alsbald bei etwa 360° und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefligsäure-Anhydrid:

$$S + O_2 = SO_2.$$

Seine Entzündungstemperatur liegt also ziemlich niedrig. Läßt man in einem bedeckten Tiegel geschmolzenen Schwefel erkalten, bis der größte Teil erstarrt ist, und gießt dann den noch flüssigen Schwefel ab, so sieht man, daß der festgewordene Schwefel spießige oder prismatische Kristalle bildet, die dem monoklinen System angehören. Wird stark erhitzter, im zweiten leichtflüssigen Zustand befindlicher Schwefel in einem dünnen Strahl in Wasser gegossen, so erhält man zunächst nicht den gewöhnlichen Schwefel wieder, wie zu erwarten wäre, sondern man bekommt ihn als eine elastische Masse, die man amorphen oder plastischen Schwefel nennt. Nach längerer oder kürzerer Zeit geht dieser in den gewöhnlichen Schwefel über. In Wasser ist der Schwefel unlöslich, leicht löst er sich in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel und in verschiedenen fetten

und ätherischen Ölen. Läßt man seine Lösung in Schwefelkohlenstoff langsam verdunsten, so kristallisiert er in rhombischen Pyramiden. In solchen Kristallen kommt er auch in der Natur vor. Der Schwefel hat also die Fähigkeit, in Kristallen zweier verschiedener Systeme zu kristallisieren. Man nennt solche Körper d i m o r p h (zweigestaltig). Der monoklin kristallisierende Schwefel hat ein spezifisches Gewicht von 1,96, der rhombisch kristallisierende ein solches von 2,05. Beim Reiben wird er verhältnismäßig stark elektrisch. Kommt der Schwefel in zusammenhängenden Massen vor, so ist er gelb von Farbe; scheidet er sich äußerst fein verteilt aus einer Flüssigkeit aus, so ist er weiß, es entsteht eine milchige Flüssigkeit, die S c h w e f e l m i l c h genannt wird. Man erhält ihn in diesem Zustand z. B., wenn man eine Lösung von mehrfach Schwefelkalium mit Salzsäure versetzt:

$$K_2S_3 + 2HCl = 2KCl + H_2S_3 = 2KCl + H_2S + S_2.$$

Nebenbei entsteht Chlorkalium und Schwefelwasserstoff; die zunächst zu erwartende Verbindung, in welcher das Metall durch Wasserstoff ersetzt ist, zerfällt sofort in obiger Weise.

Zu den übrigen Elementen besitzt er eine große Affinität, verbindet sich meistens direkt damit, namentlich mit den Metallen, wie wir dies vom Eisen schon kennen gelernt haben. Silber entzieht sogar organischen Schwefelverbindungen, wie dem Eiweiß, Schwefel, um schwarzes Schwefelsilber zu bilden, daher das Anlaufen silberner Löffel. Seine Verbindungen mit den Metallen bezeichnet man als S u l f i d e. Ferner verbindet er sich leicht mit den Halogenen und mit Sauerstoff, wenn in letzterem Fall auch erst bei höherer Temperatur.

Anwendung. Seiner leichten Entzündbarkeit wegen verwendet man ihn zu den gewöhnlichen Zündhölzern und zum schwarzen Schießpulver. Ferner benützt man ihn zur Verhütung der Traubenkrankheit, indem man die Rebstöcke mit Schwefelpulver bestreut, zur Herstellung verschiedener Schwefelverbindungen, besonders zur Gewinnung des Schwefligsäureanhydrids und zum Vulkanisieren des Kautschuks. Derselbe wird, mit Schwefel vermengt, auf höhere Temperatur erhitzt, wobei sich der Schwefel gleichsam mit dem Kautschuk verbindet. Der vulkanisierte Kautschuk ist auch bei niederer Temperatur elastisch.

Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verbindungen des Schwefels.

Mit Sauerstoff bildet er zwei wichtige Oxyde, nämlich:
SO_2, Schwefligsäure-Anhydrid oder Schwefeldioxyd, und
SO_3, Schwefelsäureanhydrid oder Schwefeltrioxyd.

Das erstere gibt mit den Bestandteilen von Wasser verbunden die schweflige Säure, $H_2S_2O_3$, das letztere die Schwefelsäure, H_2SO_4.

Außerdem bildet der Schwefel mit Sauer- und Wasserstoff noch eine größere Zahl anderer Verbindungen, von denen nur die Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$, besonders zu erwähnen ist. Dieselbe ist aber im freien Zustand nicht bekannt, sondern nur in ihren Salzen.

Schwefeldioxyd, SO_2, und schweflige Säure, H_2SO_3.

Vorkommen und Darstellung. Schwefeldioxyd ist in den Gasen enthalten, die den Kratern von Vulkanen entströmen.

Man stellt es dar:

1. Durch Oxydation von freiem oder gebundenem Schwefel, nämlich durch Verbrennen von Schwefel oder Schwefelmetallen, besonders Schwefelkies, dann ist es vermengt mit Stickstoff und überschüssiger Luft:

a) $S + O_2 = SO_2$.

b) $2FeS_2 + 11O = Fe_2O_3 + 4SO_2$.

Das Erhitzen eines Schwefelmetalls unter Luftzutritt nennt man auch Rösten.

2. Durch Reduktion von Schwefelsäure.

Will man Schwefligsäure-Anhydrid im reinen Zustand gewinnen, so erhitzt man konzentrierte Schwefelsäure mit verschiedenen Metallen, wie mit Kupfer oder Quecksilber. Das Metall tritt dabei an die Stelle des Wasserstoffs, dieser wird aber unter diesen Bedingungen nicht als solcher frei, sondern entzieht der Schwefelsäure Sauerstoff und geht in Wasser über; ferner entsteht schweflige Säure, die aber unbeständig ist und sogleich in Wasser und Schwefeldioxyd zerfällt. Es finden daher nacheinander folgende Prozesse statt:

I. $Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H$.

II. $2H + H_2SO_4 = H_2O + H_2SO_3 = 2H_2O + SO_2$.

Als Endprodukt entstehen Schwefeldioxyd, Wasser und Kupfersulfat. Gemengt mit Kohlensäureanhydrid wird das

Schwefeldioxyd erhalten, wenn man konzentrierte Schwefelsäure mit Kohle erhitzt:

$$C + 2H_2SO_4 = CO_2 + 2H_2SO_3 = CO_2 + 2H_2O + 2SO_2.$$

Eigenschaften. Das Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas von erstickendem Geruch. Es ist schwerer als die Luft. Sein spezifisches Gewicht ist 2,2112, es kann daher ähnlich wie das Chlor in einem Gefäß aufgefangen werden. Bei -15^0 oder durch Zusammenpressen auf $^1/_3$ seines Volumens wird es zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, die beim Verdunsten

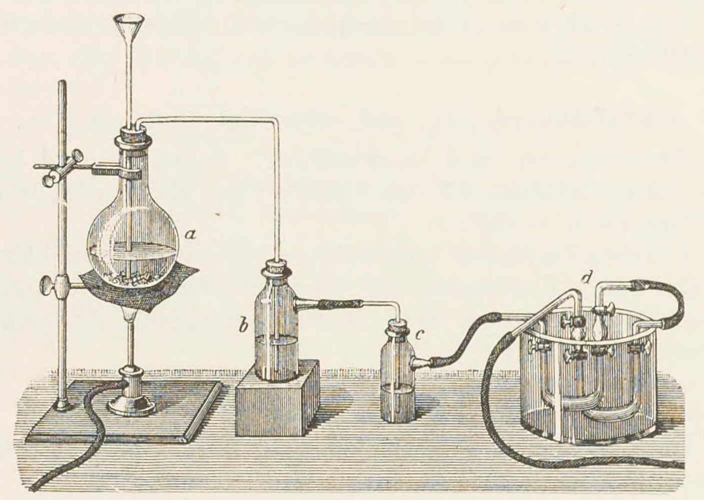


Fig. 33.

bedeutende Kälte erzeugt. Man kann dazu den in Fig. 33 abgebildeten Apparat benützen.

In dem Kolben wird durch Erhitzen von Kupferblechschnitzeln mit konzentrierter Schwefelsäure Schwefeldioxyd entwickelt, das zwei Waschflaschen, die mit Schwefelsäure beschickt sind, passiert und dann in eine oder zwei U-förmige Röhren, welche mit Hähnen versehen sind und in einer Kältemischung von Schnee oder Eis (2 Tl.) und Kochsalz (1 Tl.) stehen, gelangt. Es kann die Verbrennung nicht unterhalten. Wird ein Kerzenlicht in einen mit Schwefeldioxyd gefüllten Zylinder gebracht, so erlischt es sofort. Lebende Wesen sterben in dem Gase alsbald. Auch niedere Organismen werden von demselben

getötet. In Wasser löst es sich ziemlich leicht auf. 1 Volumen Wasser löst bei 15° etwa 44 Volumen des Gases. Wir können annehmen, daß in der Lösung schweflige Säure, H_2SO_3, enthalten sei, die man aber im reinen Zustand nicht kennt, da sie sehr leicht in Wasser und Schwefeldioxyd zerfällt. Die Lösung reagiert sauer und riecht nach Schwefeldioxyd. Bei —5° scheiden sich daraus Kristalle von der Formel $H_2SO_3 + 14H_2O$ aus. Wird die Lösung der schwefligen Säure mit Basen neutralisiert, so entstehen schwefligsaure Salze oder Sulfite.

Die schweflige Säure verbindet sich beim Aufbewahren mit Sauerstoff und geht nach und nach in Schwefelsäure über. Schweflige Säure und ihr Anhydrid wirken reduzierend. Versetzt man z. B. eine Auflösung von Kaliumpermanganat mit schwefliger Säure, so verschwindet die intensiv rote Färbung sofort, indem Reduktion eintritt und Mangansulfat entsteht.

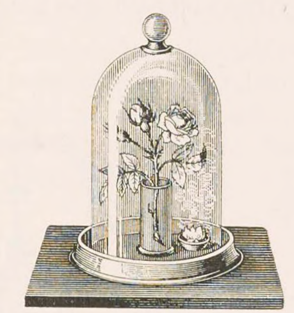


Fig. 34.

Viele Farbstoffe, besonders aus dem Pflanzenreich, werden durch Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Feuchtigkeit gebleicht. Dabei wird entweder der Farbstoff reduziert oder es verbindet sich das Schwefeldioxyd mit demselben zu einer farblosen Verbindung.

Stellt man unter eine Glasglocke (Fig. 34) befeuchtete Rosen oder besser Veilchen und verbrennt daneben in einem Schälchen Schwefel, so werden dieselben gebleicht. Die schweflige Säure ist eine ziemlich schwache zweibasische Säure, die, wie schon erwähnt, leicht in Wasser und Schwefeldioxyd zerfällt. Sie bildet zwei Reihen von Salzen. Wird ein schwefligsaures Salz in konzentrierter Lösung mit einer stärkeren Säure übergossen, so entweicht Schwefeldioxyd.

Anwendung. Das Schwefeldioxyd wird benützt zum Bleichen von Stroh (Strohhüte), Seide und Badeschwämmen. Obst- und Weinflecken können mit schwefliger Säure aus Geweben entfernt werden. Ferner benützt man sie zum Konservieren von Hopfen und Wein (Schwefeln des Hopfens und der Weinfässer). Als Desinfektionsmittel verwendet man Schwefeldioxyd zum Ausschwefeln von Lokalen. In großer Menge wird es zur Darstellung der Schwefelsäure angewendet.

Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäureanhydrid, SO_3.

Diese Verbindung entsteht, wenn ein trockenes Gemenge von Schwefeldioxyd und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm oder über auf etwa 400° erhitzten Asbest, auf dem sich fein verteiltes Platin befindet, geleitet wird:

$$SO_2 + O = SO_3.$$

Durch Abkühlen des Reaktionsproduktes wird daraus Schwefeltrioxyd erhalten (Fig. 35). In dem Gefäß a wird auf gewöhnliche Weise Schwefeldioxyd hergestellt und dasselbe in der Flasche h getrocknet. In letztere leitet man noch durch b eine entsprechende Menge Sauerstoff, trocknet das Gemisch beider

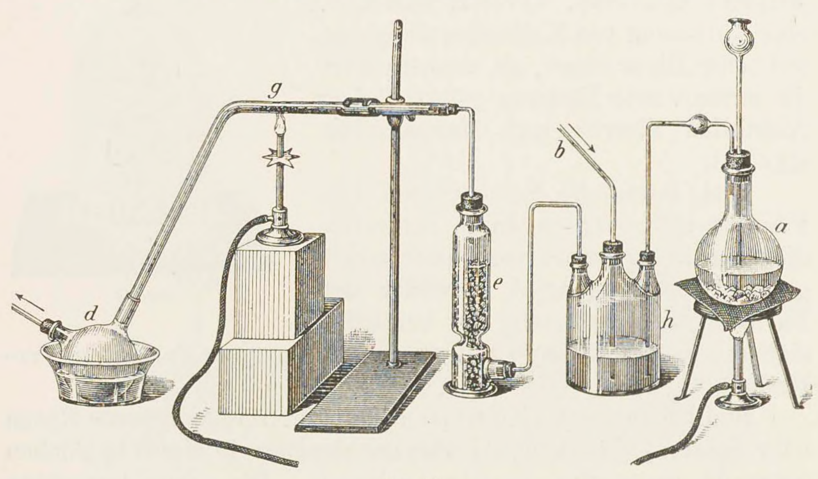


Fig. 35.

Gase nochmals in dem Turme e durch mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke. Bei g befindet sich eine kurze Schicht Platinschwamm oder platinierter Asbest, der auf etwa 400° erhitzt wird. Die Vorlage d wird mit Eis gekühlt. Nach kurzer Zeit verdichten sich darin seidenglänzende Nadeln von Schwefeltrioxyd. Nicht kondensierte Dämpfe werden einem Abzug zugeführt. Zu dieser Reaktion können auch, wenn man nicht beabsichtigt Schwefeltrioxyd für sich zu gewinnen, gut gereinigte Röstgase aus Schwefelkies mit der entsprechenden Menge Luft benützt werden; statt des platinierten Asbestes lassen sich auch platinierter Ton oder Kiesabbrände (Eisenoxyd, beim Rösten des Schwefelkieses erhalten) verwenden. Das fein verteilte

Platin veranlaßt die Vereinigung des Schwefeldioxyds mit dem Sauerstoff, ohne daß es selbst dabei verändert wird. Nach diesem sogenannten Kontaktverfahren wird heutzutage ein großer Teil der rauchenden und gewöhnlichen Schwefelsäure gewonnen.

Das Schwefeltrioxyd kann auch gewonnen werden, indem man rauchende Schwefelsäure in einer Retorte, die mit einer gekühlten Vorlage verbunden ist, gelinde erhitzt. Das Schwefeltrioxyd, welches aus der Säure gasförmig entweicht, verdichtet sich in der Vorlage als weiße, nadelförmig kristallinische Masse, die bei 46^0 siedet, aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur stark verdampft. An der Luft bildet das Schwefeltrioxyd dicke, weiße Nebel, da es aus derselben sofort Wasser lebhaft anzieht und zu Schwefelsäurebläschen, die den erwähnten Nebel bilden, sich verdichtet. In Wasser gebracht, geht es unter starkem Erwärmen und Zischen in Schwefelsäure über. Es wird besonders verwendet zur Darstellung künstlicher Farbstoffe.

Schwefelsäure, englische Schwefelsäure, H_2SO_4.

Vorkommen. Im freien Zustand kommt die Schwefelsäure in geringer Menge in dem Wasser einiger amerikanischer Flüsse vor. In großer Menge kommen Salze dieser Säure, wie der Gips, $CaSO_4 + 2H_2O$, in der Natur vor.

Darstellung. Sie wird in großem Maßstab künstlich nach dem Bleikammerprozeß und nach dem Kontaktverfahren hergestellt. Das erstere Verfahren wurde ursprünglich besonders in England ausgeführt, daher auch die Bezeichnung englische Schwefelsäure. Nach demselben wird das Schwefeldioxyd durch den Sauerstoff der Luft und Wasser unter Mitwirkung von Stickoxyd in Schwefelsäure verwandelt. Ohne den Einfluß von Stickoxyd geht das Schwefeldioxyd nur sehr langsam in Schwefelsäure über. Das Stickoxyd überträgt gleichsam den Sauerstoff der Luft auf das Schwefeldioxyd, indem es sich zuerst mit demselben verbindet zu NO_2 und letzteres dann Sauerstoff an das Schwefligsäureanhydrid abgibt. Es finden nacheinander folgende Prozesse statt:

$$\text{I.}\quad SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO.$$
$$\text{II.}\quad NO + O = NO_2.$$

Nun beginnt der Prozeß wieder von neuem, daher genügt eine kleine Menge von Stickoxyd, um eine große Menge von

Schwefeldioxyd in Schwefelsäure zu verwandeln. Dabei finden allerdings in Wirklichkeit noch andere Prozesse statt, auf welche hier nicht weiter eingegangen werden kann. Das Stickoxyd, welches hierzu nötig ist, wird erhalten, indem man Schwefeldioxyd auf Salpetersäure einwirken läßt, wie es folgende Gleichung andeutet:

$$3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO.$$

Hierbei wird auch eine geringe Menge von Schwefelsäure erzeugt, die aber für die Darstellung kaum in Betracht kommt. Die Bildung der Schwefelsäure kann im kleinen mittels des in Fig. 36 abgebildeten Apparates gezeigt werden.

Ein großer Glasballon ist mit einem mehrfach durchbohrten Kork versehen, durch welchen verschiedene Glasröhren nicht ganz bis in die Mitte des Ballons reichen. Die eine davon ist mit dem Kolben a verbunden, in dem SO_2 aus H_2SO_4 und Cu, eine andere mit b, worin NO aus HNO_3 und Cu hergestellt wird, die dritte mit c, in dem Wasserdampf erzeugt wird. Das Rohr d steht mit einem Blasebalg in Verbindung und das Rohr e, welches unmittelbar unter dem Korke endigt, mittels eines Kautschuk-Schlauches mit dem nächsten Abzug, um den Überschuß der Gase abzuleiten. Es wird gleichzeitig Schwefeldioxyd, Stickoxyd und Wasserdampf eingeleitet. Die braune Farbe des Balloninhalts wird allmählich verschwinden, wenn genügend Schwefeldioxyd eingeleitet ist. Durch vorsichtiges Einblasen von Luft mittels des Blasebalges wird sich dann der Inhalt wieder braun färben, indem neuerdings NO_2 entsteht und neue Mengen von Schwefelsäure gebildet werden, wodurch dann die Farbe wieder erblaßt usw. Die gebildete Schwefelsäure sammelt sich auf dem Boden des Ballons an. Bei der Darstellung der Schwefelsäure im großen läßt man die Bildung derselben nicht in Glasgefäßen vor sich gehen, sondern

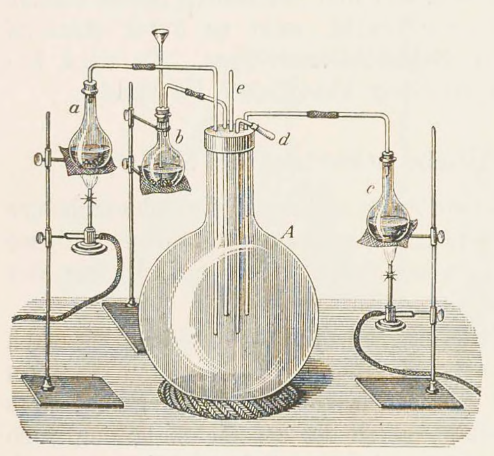


Fig. 36.

in Räumen, die mit Blei umschlossen sind, in den sogenannten Bleikammern, weil das Blei unter den billigeren Metallen am wenigsten von der Schwefelsäure angegriffen wird. In der Regel sind drei solche Bleikammern durch weite Bleirohrleitungen miteinander in Verbindung, bilden ein Kammersystem, in welchem Schwefeldioxyd, Stickoxyd, Luft und Wasser aufeinander einwirken. Da immer genügend Sauerstoff vorhanden sein muß, so ist für Luftzufuhr zu sorgen, daher muß durch das Kammersystem ein beständiger Zug stattfinden. Die nötige Luft wird gleichzeitig mit dem Schwefeldioxyd eingeleitet; der Wasserdampf wird in den einzelnen Kammern aus einem Dampfkessel zugeführt, ferner spritzt man mittels Wasserdampfstrahlgebläse Salpetersäure ein. Das Schwefeldioxyd wird hierbei meistens aus Schwefelkies gewonnen, indem man denselben in eigenen Öfen (Kiesbrennern) mit überschüssiger Luft verbrennt; nur selten wird es aus Schwefel dargestellt. Der Prozeß ist so zu leiten, daß aus der letzten Kammer kein Schwefeldioxyd mehr entweicht, daß also alles in Schwefelsäure übergeführt ist und nur noch Stickstoff, Sticktrioxyd bezw. Stickoxyd und Stickstoffperoxyd daraus entweichen. Wegen der wertvollen Stickstoffoxyde leitet man die Gase aus der letzten Kammer nicht direkt in die Luft, sondern in den Gay-Lussacturm. (Von Gay-Lussac zuerst angegeben.) Derselbe besitzt Bleiwandungen und ist meistens mit Koksstückchen angefüllt. Von oben tröpfelt konzentrierte Schwefelsäure auf die Koksstücke, während die Gase aus der letzten Kammer von unten in dem Turme aufwärts strömen; dadurch wird das Stickstofftri- und -peroxyd von der Schwefelsäure aufgelöst und man erhält die sogenannte nitrose Säure. Kommt diese mit verdünnter Schwefelsäure zusammen oder wird sie erhitzt, so entweichen daraus die Stickstoffoxyde wieder; daher wird dieselbe benützt, um diese Oxyde wieder in den Betrieb einzuführen, wodurch einem Verlust an Stickstoffoxyden vorgebeugt wird. Diese Wiedergewinnung wird in dem Gloverturm vorgenommen. Derselbe ist mit säurefesten Steinen gitterförmig ausgestellt. Oben tröpfelt auf die Steine gleichzeitig nitrose und verdünnte Schwefelsäure, wie sie in den Bleikammern gewonnen wird, beide mischen sich hierdurch. Von unten strömen das heiße Schwefeldioxyd und überschüssige Luft aus dem Kiesbrenner im Gloverturm aufwärts der herabträufelnden Säure entgegen. Dabei werden die Stickstoffoxyde wieder frei und in das Kammersystem eingeleitet. Weil die den Gloverturm

durchströmenden Gase eine ziemlich hohe Temperatur besitzen, so werden sie der verdünnten Säure auch Wasser entziehen, sie wird teilweise konzentriert.

Da bei der Bildung der Schwefelsäure stets eine bestimmte Menge von Wasser vorhanden sein muß, so erhält man in den Bleikammern nur verdünnte Schwefelsäure, die sogenannte Kammersäure, die etwa 1,5 spezifisches Gewicht hat und 60 % Schwefelsäure enthält. Für viele Zwecke, wie zur Herstellung von Soda, kann sie ohne weiteres verwendet, für andere muß sie aber zuerst konzentriert werden. Teilweise geschieht diese Konzentration, wie eben erwähnt, im Gloverturm, teilweise in Bleipfannen, aber nur bis zum spezifischen Gewicht 1,7, da stärkere Säure bei höherer Temperatur das Blei angreift. Hierauf wird sie dann in Platinkesseln erhitzt, wodurch eine verdünnte Säure abdestilliert, bis der Rückstand das spezifische Gewicht 1,84 erreicht hat. Dieser wird dann als englische Schwefelsäure in Glasballon abgefüllt und dabei abgekühlt, indem er durch einen Platinheber, der mit kaltem Wasser umgeben ist, abfließt. Neuerdings werden auch Gefäße aus Quarzglas zur Konzentration der Schwefelsäure benützt.

Die so gewonnene Säure enthält etwas schwefelsaures Blei aufgelöst, welches beim Verdünnen mit Wasser sich ausscheidet, sowie in der Regel etwas Arsentrioxyd, welches von dem Arsengehalt des Schwefelkieses herrührt. Um reine Schwefelsäure zu erhalten, muß sie destilliert werden. Die englische Schwefelsäure enthält etwa 93—96 % H_2SO_4 und 4—7 % Wasser.

Nach dem Kontaktverfahren (S. 87) läßt man das entstandene Schwefeltrioxyd von etwa 98prozentiger Schwefelsäure absorbieren, weil diese es energisch aufnimmt, und dann zu der zunächst entstehenden rauchenden Schwefelsäure die entsprechende Menge Wasser hinzufließen. Man erhält hierbei gleich konzentrierte und sehr reine Schwefelsäure.

Eigenschaften. Im reinen Zustand ist die Schwefelsäure eine farb- und geruchlose, wasserhelle, ölige Flüssigkeit, die an der Luft nicht raucht. Sie hat eine große Begierde, Wasser anzuziehen. In offenen Gefäßen der Luft ausgesetzt, zieht sie Wasserdampf an und wird verdünnter. Daher benützt man sie zum Trocknen der Luft in abgeschlossenen Räumen (Exsiccatoren) und zum Trocknen verschiedener Gase, indem man dieselben durch Schwefelsäure leitet. Sie ist imstande, aus der Luft das 15fache ihres Gewichtes Wasser nach und nach anzuziehen.

Ihr Vereinigungsstreben zu Wasser ist so groß, daß sie selbst wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Körpern, die noch kein Wasser enthalten, diese Elemente entzieht und sie zu Wasser verbindet. Wird Holz oder Papier in konzentrierte Schwefelsäure gebracht oder Zucker damit übergossen, so tritt Schwarzfärbung ein, weil Wasserstoff und Sauerstoff dieser Körper, zu Wasser vereinigt, austreten und Kohlenstoff ausgeschieden wird. Sie zersetzt daher viele organische Substanzen, wie wollene und leinene Gewebe, weshalb Kleidungsstücke zerstört werden, wenn Schwefelsäure darauftropft. Staub, der aus der Luft in die Säure fällt, wird gleichfalls verkohlt oder geschwärzt, weshalb die Säure des Handels in der Regel bräunlich gefärbt ist. Mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Dabei tritt starke Temperaturerhöhung ein. Beide müssen daher vorsichtig gemengt werden, und zwar so, daß man die Säure langsam unter Umrühren oder Bewegen des Wassers einfließen läßt, nicht umgekehrt. Das spezifische Gewicht der konzentrierten Schwefelsäure beträgt 1,84. Eine Mischung von Wasser und Schwefelsäure wird daher ein um so höheres spezifisches Gewicht haben, je größer der Gehalt an Schwefelsäure ist. Stellt man mittels eines Aräometers das spezifische Gewicht einer solchen Mischung fest, so kann man aus eigens angefertigten Tabellen auch den Gehalt an Schwefelsäure finden. Für die Schwefelsäure benützt man auch noch ein besonderes Aräometer, nämlich das von Beaumé, an welchem das spezifische Gewicht in Graden ausgedrückt wird. Die konzentrierte Säure des Handels zeigt an diesem 66°. Die Schwefelsäure siedet bei 338°. Wird die destillierte Säure längere Zeit unter 0° abgekühlt, so scheidet sich die reine Schwefelsäure, H_2SO_4, in weißen prismatischen Kristallen aus, die bei 10,5° schmelzen. Die gewöhnliche Säure erstarrt nur bei strenger, langandauernder Winterkälte.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren; teils aus diesem Grunde, teils wegen ihres hohen Siedepunktes kann sie die meisten übrigen Säuren aus ihren Salzen austreiben und wird häufig benützt zur Herstellung anderer Säuren. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet daher zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale. Bedeutet Me ein einwertiges Metall, so sind die allgemeinen Formeln dieser Salze:

$MeHSO_4$	Me_2SO_4
Saures Salz.	Neutrales Salz.

Ihre Salze bezeichnet man auch als Sulfate, die der Schwermetalle, besonders wenn sie Kristallwasser enthalten, auch

als Vitriole, wie Eisenvitriol. Die Säure selbst heißt auch Vitriolöl. Die meisten Metalle werden von der Schwefelsäure angegriffen, sehr schwierig das Blei, das nur bei höherer Temperatur der konzentrierten Schwefelsäure nicht widersteht. Gold und Platin verändert sie nicht. Die Sulfate sind meistens in Wasser löslich, nur Baryum- und Bleisulfat sind in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. Fügt man daher zu der Lösung von Schwefelsäure oder eines Sulfats eine Chlorbaryumlösung, so entsteht ein weißer, feinpulveriger Niederschlag von Baryumsulfat, der auch in verdünnter Salzsäure unlöslich ist:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl.$$

Daher kann Chlorbaryum benützt werden, um Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz nachzuweisen. In ähnlicher Weise könnte man mit einer Bleisalzlösung darauf prüfen.

Anwendung. Außer den schon erwähnten Anwendungen wird die Schwefelsäure benützt zur Herstellung verschiedener Sulfate, wie Kalium- und Natriumsulfat, zur Bereitung von Düngemitteln, zum Beizen von Metallen usw.

Rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser Vitriolöl, Pyroschwefelsäure. Die rauchende Schwefelsäure oder das Nordhäuser Vitriolöl ist als eine Auflösung von Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure mit wechselndem Gehalt an ersterem zu betrachten. Trifft gerade 1 Molekül Schwefeltrioxyd auf 1 Molekül Schwefelsäure, so bildet sich eine Verbindung von der Formel $H_2S_2O_7$:

$$SO_3 + H_2SO_4 = H_2S_2O_7,$$

die eigentliche Pyroschwefelsäure.

Die rauchende Schwefelsäure bildet eine dickliche, ölige Flüssigkeit, die an der Luft raucht, weil daraus Schwefeltrioxyd entweicht. Sie ist fast immer bräunlich gefärbt, ihr spezifisches Gewicht ist 1,87—1,91. Ihre Wirkungen sind im allgemeinen ähnlich wie die der englischen Schwefelsäure, nur sind sie energischer. Wird sie mit Wasser gemischt, so tritt Zischen ein, indem sich das Schwefeltrioxyd mit dem Wasser zu Schwefelsäure verbindet. Beim gelinden Erhitzen entweicht daraus Schwefeltrioxyd:

$$H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3.$$

Starker Kälte ausgesetzt, scheiden sich aus der rauchenden Schwefelsäure Kristalle von Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$, ab, die bei 35° schmelzen. Man erhält sie heutzutage vorzugsweise nach

dem Kontaktverfahren durch Auflösen des entstandenen Schwefeltrioxyds in Schwefelsäure. Seltener wird sie aus Eisenvitriol dargestellt (früher besonders in Nordhausen am Harz gebräuchlich). Der Eisenvitriol wird zunächst an der Luft erhitzt, wodurch er sein Wasser verliert und sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet:

$$\begin{array}{l} Fe = (SO_4) \\ \\ Fe = (SO_4) \end{array} + O = \begin{array}{l} Fe = (SO_4) \\ \quad \rangle O \\ Fe = (SO_4). \end{array}$$

Das erhaltene basische schwefelsaure Eisenoxyd wird in Tonretorten, die mit Vorlagen verbunden sind, in denen sich Wasser oder Schwefelsäure befindet, stark erhitzt. Es zersetzt sich dann in Eisenoxyd und Schwefeltrioxyd, das sich in der Säure der Vorlagen auflöst oder mit dem Wasser in denselben zuerst gewöhnliche und hierauf rauchende Schwefelsäure gibt:

$$\begin{array}{l} Fe = (OSO_3) \\ \quad \rangle O \\ Fe = (OSO_3) \end{array} = \underbrace{\begin{array}{l} Fe = O \\ \quad \rangle O \\ Fe = O \end{array}}_{\text{Eisenoxyd}} + \begin{array}{l} SO_3 \\ \\ SO_3 \end{array}$$

Das zurückbleibende Eisenoxyd heißt Polierrot oder Colcothar.

Die rauchende Schwefelsäure dient zum Auflösen des Indigos und zur Herstellung künstlicher Farbstoffe.

Thioschwefelsäure (früher auch **unterschweflige Säure** genannt), $H_2S_2O_3$, ist im freien Zustand nicht bekannt, sondern nur in ihren Salzen. Sie kann auch angesehen werden als Schwefelsäure, worin ein Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist. Besonders wichtig ist das Natriumsalz. Dasselbe wird erhalten, indem man eine Lösung von schwefligsaurem Natrium mit Schwefelblumen kocht, die sich dann auflösen, indem sich der Schwefel mit ersterem verbindet:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Das thioschwefelsaure Natrium bildet wasserklare Kristalle mit Kristallwasser, die in Wasser leicht löslich sind. Besonders wichtig ist es, weil seine Lösung Chlor-, Brom- und Jodsilber auflöst und deshalb in der Photographie angewendet wird.

Schwefelwasserstoff, H_2S. Der Schwefelwasserstoff kommt in geringer Menge in der Natur vor. Er ist aufgelöst in manchen

Mineralquellen, in den sogenannten Schwefelwässern, wie in jenem von Oberdorf bei Hindelang im Algäu, von Aachen, Neundorf. Er bildet sich, wenn schwefelhaltige organische Substanzen faulen. Daher tritt er auf, wenn Eier in Fäulnis übergehen, ferner in Abortgruben.

Will man ihn darstellen, so bringt man verdünnte Schwefel- oder Salzsäure mit Einfach-Schwefeleisen in ähnlichen Apparaten wie bei der Darstellung des Wasserstoffs zusammen:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, äußerst unangenehm riechendes Gas von süßlichem Geschmack. Sein Geruch ist ähnlich dem fauler Eier, weil eben der Geruch der letzteren von Schwefelwasserstoff herrührt. Er wirkt sehr giftig, schon in geringer Menge einige Zeit eingeatmet, verursacht er Schwindel und Bewußtlosigkeit und schließlich den Tod. Bei niederer Temperatur oder starkem Druck verdichtet er sich zu einer farblosen Flüssigkeit. Sein spezifisches Gewicht ist 1,18. In Wasser lösen sich bei 15^0 3,23 Volumen Schwefelwasserstoff. Die Lösung heißt Schwefelwasserstoffwasser und besitzt den Geruch des Gases. Bei Zutritt von Luft wird der Schwefelwasserstoff, wie auch seine wäßrige Lösung, leicht oxydiert unter Abscheidung von Schwefel:

$$H_2S + O = H_2O + S.$$

Entzündet, verbrennt er mit blauer Flamme zu Wasser und Schwefeldioxyd. Angefeuchtetes blaues Lackmuspapier wird von Schwefelwasserstoff schwach gerötet. Er wirkt wie eine schwache Säure. Sein Wasserstoff wird sehr leicht durch Metalle ersetzt, wodurch Schwefelmetalle oder Sulfide entstehen. Da viele von diesen in Wasser oder Säuren unlöslich und durch charakteristische Färbungen ausgezeichnet sind, so wird der Schwefelwasserstoff zur Erkennung und Trennung der Metalle in der analytischen Chemie benützt.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Bleisalzlösung, so entsteht ein Niederschlag von schwarzem Schwefelblei:

$$Pb(NO_3)_2 + SH_2 = PbS + 2HNO_3.$$

In einer Cadmiumsalzlösung erzeugt er gelbes Schwefelcadmium, CdS; in einer Antimonlösung orangegelbes Schwefelantimon, Sb_2S_3, usw. Angefeuchtetes Bleipapier, d. h. Papier, das mit einer Bleisalzlösung getränkt ist, kann zur Erkennung von Schwefelwasserstoff benützt werden; es wird von demselben

schwarz gefärbt. Auf der leichten Bildung von Schwefelmetallen aus Schwefelwasserstoff beruht auch das Anlaufen von verschiedenen Metallen, besonders von Silber, wenn es mit schwefelwasserstoffhaltiger Luft zusammenkommt.

Der Schwefel verbindet sich auch sehr gern mit den Halogenen. Die wichtigste Verbindung davon ist der Chlorschwefel, S_2Cl_2, der besonders durch sein Lösungsvermögen für Schwefel ausgezeichnet ist.

Gegen Wasserstoff wirkt der Schwefel als zweiwertiges, gegen Sauerstoff oder Sauerstoff und Wasserstoff, als vier- und sechswertiges Element. Wir haben daher für die Verbindungen mit diesen Elementen die Konstitutionsformeln:

$S<^{H}_{H}$	$S\langle^{O}_{O}$	$S \begin{smallmatrix} /O \\ =O \\ \backslash O \end{smallmatrix}$	$S \begin{smallmatrix} /OH \\ =O \\ \backslash OH \end{smallmatrix}$	$S \begin{smallmatrix} /OH \\ =O \\ =O \\ \backslash OH \end{smallmatrix}$
Schwefelwasserstoff	Schwefeldioxyd	Schwefeltrioxyd	Schwefelige Säure	Schwefelsäure.

In die Gruppe des Sauerstoffs gehören außer dem Schwefel noch die selteneren Elemente Selen und Tellur. Diese besitzen ähnliche Eigenschaften wie der Schwefel und bilden ganz analog zusammengesetzte Verbindungen.

Aufgaben.

1. Wie viel Schwefel ist in 840 kg Schwefelkies enthalten, wenn derselbe mit 4,5 % fremder Substanzen verunreinigt ist, und wie viel Schwefel kann daraus gewonnen werden?

2. Wie viel Liter Schwefeldioxyd unter normalen Bedingungen entstehen beim Verbrennen von 45 g Schwefel?

3. Wie viel Luft ist im vorigen Beispiel nötig?

4. Wie viel Liter Schwefeldioxyd und wie viel Eisenoxyd entstehen beim Verbrennen von 6 kg reinem Schwefelkies? Temperatur und Druck sollen als normal angenommen werden.

5. Wie viel Gramm Kupfer und Schwefelsäure sind nötig, um 50 l Schwefeldioxyd bei 0° und 760 mm Druck herzustellen?

6. Wie viel Schwefelsäure erhält man im günstigsten Fall aus 100 kg Schwefelkies, der 10 % Beimengungen enthält?

7. Es sollen 10 l Schwefelwasserstoffgas bei normalen Bedingungen hergestellt werden; wie viel Schwefeleisen und Schwefelsäure ist dazu notwendig?

8. 500 kg kristallisierten Eisenvitriols, $FeSO_4 + 7$ aq, sollen auf rauchende Schwefelsäure verarbeitet werden. Wie viel Schwefeltrioxyd und wie viel rauchende Schwefelsäure mit 24 % SO_3-Gehalt können erhalten werden, wenn der Prozeß glatt verläuft?

9. Wenn Schwefel in Sauerstoff verbrannt wird, so nimmt das entstandene Schwefeldioxyd unter den gleichen Bedingungen denselben Raum ein wie der verbrauchte Sauerstoff; wie läßt sich dies erklären?

Phosphor (Phosphorus), $P^{III \text{ und } V}$, (31,04) 31.

Vorkommen. Der Phosphor kommt in der Natur nur verbunden mit andern Elementen vor, besonders in den phosphorsauren Salzen. Am meisten verbreitet von denselben ist das phosphorsaure Calcium, $Ca_3(PO_4)_2$. Verbunden mit wenig Chlor- oder Fluorcalcium, bildet es den Apatit und den weniger reinen Phosphorit, der in größerer Menge in Lagern vorkommt. In geringer Menge fein verteilt, ist das phosphorsaure Calcium in jedem Ackerboden enthalten. Aus demselben wird es als wichtiger Nährstoff von den Pflanzen aufgenommen und gelangt durch dieselben in den menschlichen und tierischen Körper, wo es unerläßlich ist zur Bildung der Knochen. Letztere bestehen der Hauptsache nach aus phosphorsaurem Calcium und sogenannter leimgebender oder Knorpelsubstanz. Sie enthalten etwa 58% phosphorsaures Calcium und 32% Knorpelsubstanz. Auch in der Gehirn- und Nervensubstanz sind Phosphorverbindungen enthalten. Werden die Knochen unter Luftzutritt erhitzt, so verbrennt die organische Substanz und es bleibt vorzugsweise phosphorsaures Calcium als Knochenasche zurück. Werden sie mit überhitztem Wasser, d. h. mit Wasser von höherer Temperatur als 100°, behandelt, so geht die leimgebende Substanz in Lösung und liefert den Leim.

Darstellung. Der Phosphor wird entweder aus dem phosphorsauren Calcium der Knochen oder des Phosphorits dargestellt. Zu diesem Zweck behandelt man das zerkleinerte phosphorsaure Calcium mit einer entsprechenden Menge von Schwefelsäure in mit Blei ausgeschlagenen Bottichen, wobei folgende Zersetzung vor sich geht:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca<^{H_2PO_4}_{H_2PO_4}.$$

Es entsteht schwer lösliches schwefelsaures Calcium und leicht lösliches saures phosphorsaures Calcium. Die Auflösung kann man nach einiger Zeit von dem abgeschiedenen Calciumsulfat trennen. Sie wird dann zur Sirupdicke eingedampft, mit Kohlenpulver gemengt und stärker erhitzt, wodurch folgende Zersetzung stattfindet:

$$Ca<^{H_2PO_4}_{H_2PO_4} = Ca<^{PO_3}_{PO_3} + {}^{H_2O}_{H_2O}.$$

Es entweicht also Wasser und es bildet sich metaphosphorsaures Calcium. Der Rückstand wird in Tonretorten, die mit

Vorlagen, in denen sich Wasser befindet, versehen sind, auf sehr hohe Temperatur erhitzt (Fig. 37).

Die Kohle reduziert das Metaphosphat, indem sie mit dessen Sauerstoff Kohlenoxyd bildet, zu Phosphor; zugleich entsteht

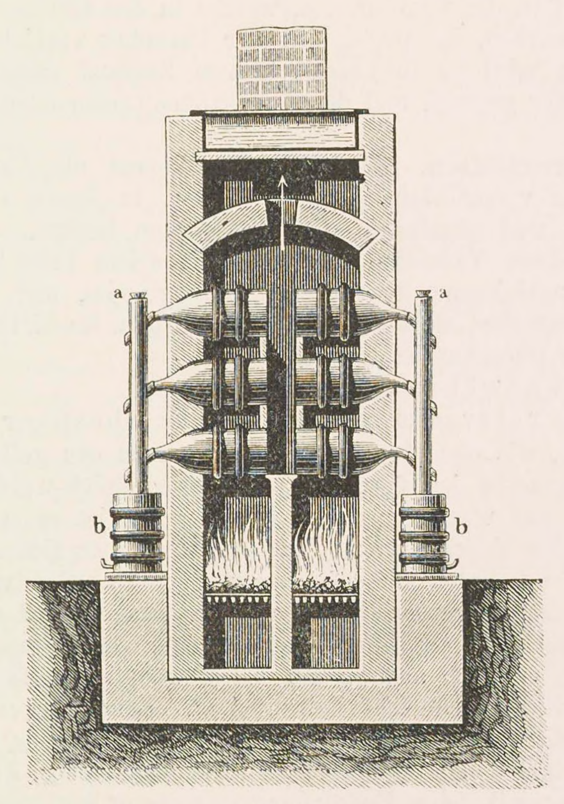


Fig. 37.

Calciumoxyd, das einen Teil des Metaphosphats in tertiäres Phosphat verwandelt, das von der Kohle nicht mehr verändert wird:

$$\text{I. } 2\,Ca(PO_3)_2 + 10\,C = P_4 + 10\,CO + 2\,CaO.$$
$$\text{II. } Ca(PO_3)_2 + 2\,CaO = Ca_3(PO_4)_2.$$

Man erhält also nur $^2/_3$ des Gesamtphosphors. Wird dem metaphosphorsauren Calcium noch feiner Quarzsand beigemengt, so kann aller Phosphor gewonnen werden. Es bildet sich dann

als Rückstand kieselsaures Calcium. Zur Erhitzung dient jetzt auch der elektrische Strom; bei der hohen Temperatur, welche durch denselben erzeugt werden kann, läßt sich auch aus einem Gemisch von gewöhnlichem Calciumphosphat, Quarz- und Kohlenpulver Phosphor darstellen. Der entstandene Phosphor gelangt als Dampf in die Tonröhren a, welche in den Gefäßen b unter Wasser tauchen, in denen sich der Phosphor verdichtet. Zur Reinigung wird er in geschmolzenem Zustand unter Wasser durch Leder gepreßt und dann in Stangenformen oder Scheiben gegossen.

Eigenschaften. Der Phosphor kommt als Element in zwei ganz verschiedenen Zuständen vor, in denen er andere chemische und physikalische Eigenschaften besitzt. Man bezeichnet diese Tatsache, die wir auch schon beim Sauerstoff und Schwefel kennen lernten, als Allotropie, und sagt von diesen Elementen, sie kommen in allotropen Modifikationen vor. Der Phosphor ist nämlich

a) als gewöhnlicher oder gelber,

b) als roter oder auch amorpher Phosphor bekannt.

a) So, wie oben beschrieben, erhält man den gelben Phosphor. Derselbe ist fest, farblos oder gelblich-weiß, durchscheinend und wachsglänzend. In der Kälte ist er spröde, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweich, so daß er sich schneiden läßt (darf nur unter Wasser geschehen!). Er schmilzt bei 44^0 (Erhitzen unter Wasser in einem Proberöhrchen) und siedet bei 290^0, weshalb er destilliert werden kann. In geringer Menge verdampft er aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sein spezifisches Gewicht beträgt 1,82. Beim Liegen an der Luft oxydiert er sich ziemlich lebhaft, wodurch das Leuchten im Dunkeln bedingt ist (daher sein Name von phos, Licht, und phoros, tragend). Seine Entzündungstemperatur liegt sehr niedrig, bei etwa 45^0. Daher muß er immer unter Wasser aufbewahrt werden. Ließe man ihn an der Luft liegen, so würde durch die stattfindende Oxydation die Temperatur nach und nach bis zur Entzündung steigen. Besonders rasch oxydiert er sich im fein verteilten Zustand, in welchem er zurückbleibt, wenn man eine Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff auf einen Papierstreifen schüttet und verdunsten läßt. Bald tritt dann von selbst Entzündung ein. Auch soll er in geschwärzten Gläsern oder im Dunkeln aufbewahrt werden, da er durch die Einwirkung des Lichtes nach und nach rot wird. In Wasser

ist er unlöslich, löslich dagegen in ätherischen Ölen und besonders leicht in Schwefelkohlenstoff.

Verdunstet eine Lösung in Schwefelkohlenstoff unter Luftausschluß langsam, so erhält man ihn in Kristallen des regulären Systems. Wegen seiner leichten Entzündbarkeit muß er unter Wasser geschnitten werden; überhaupt ist er mit großer Vorsicht zu behandeln. Er ist ein sehr heftiges Gift, geringe Mengen schon wirken tödlich. Luft, die Phosphordampf enthält, längere Zeit eingeatmet, verursacht eine sehr unangenehme Kieferkrankheit (Phosphornekrose).

Wird der gewöhnliche Phosphor bei Luftabschluß längere Zeit auf 240—250° erhitzt, so geht er, ohne etwas aufzunehmen oder abzugeben, in einen ganz andern Körper über, nämlich in den

b) roten Phosphor, der auch als amorpher Phosphor bezeichnet wird, obwohl er nicht amorph ist. Um ihn vollständig von gewöhnlichem Phosphor zu befreien, wird er mit Kaliumhydroxydlösung gekocht. Er bildet ein rotbraunes Pulver, das nicht schmelzbar ist. Beim Erhitzen über 260° geht er wieder in den gewöhnlichen Phosphor über. Beim Liegen an der Luft verändert er sich äußerst langsam, entzündet sich erst über 260°, wenn er wieder in den gewöhnlichen Phosphor übergegangen ist; er ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und nicht giftig. Sein spezifisches Gewicht ist 2,19. Der rote Phosphor hat also ganz andere Eigenschaften wie der gelbe. Beide geben aber dieselben Verbindungen. Der Phosphor besitzt eine große Affinität zu vielen Elementen, er verbindet sich direkt mit den meisten derselben.

Anwendung. Man verwendet beide Modifikationen zur Herstellung von Phosphorverbindungen, den gelben außerdem als Mäuse- und Rattengift. Den roten Phosphor benützt man besonders zur Darstellung der schwedischen oder Sicherheitszündhölzer.

Der Phosphor wurde zuerst von Brand in Hamburg 1669 aus dem Urin, der phosphorsaure Salze enthält, dargestellt.

Zündhölzer. Im Köpfchen der gewöhnlichen, seit 1907 in Deutschland verbotenen Schwefelzündhölzchen befand sich gelber Phosphor.

Die Herstellung der schwedischen oder Sicherheitszündhölzer gründet sich auf die Tatsache, daß roter Phosphor beim Zusammenreiben mit etwas Kaliumchlorat sich entzündet.

Das Köpfchen derselben besteht aus Kaliumchlorat, Schwefelantimon und Bindemittel, enthält also keinen Phosphor. Auf der Reibfläche befindet sich roter Phosphor, gemengt mit Schwefelantimon, Glaspulver und mit einem Bindemittel. Sie entzünden sich daher sicher nur an dieser Reibfläche. Um die Verbrennung leichter auf das Holz zu übertragen wird dasselbe mit Paraffin oder Stearin getränkt. Neuerdings werden auch Zündhölzer hergestellt, deren Zündmasse im Köpfchen aus Schwefelphosphor, P_4S_3 und Kaliumchlorat besteht. Sie entzünden sich an jeder Reibfläche.

Verbindungen des Phosphors.

Mit Sauerstoff bildet er mehrere Verbindungen. Besonders wichtig ist das

Phosphorsäureanhydrid oder **Phosphorpentoxyd**, P_2O_5. Dasselbe wird erhalten, wenn man Phosphor bei genügendem Zutritt von trockenem Sauerstoff oder trockener Luft verbrennt, z. B. wenn man ein trockenes Stückchen Phosphor, das sich in einem Tiegel befindet, unter der Glasglocke A, welche zwischen ihrem Rand und dem Telleruntersatz zur Luftzirkulation noch freien Raum hat, entzündet (Fig. 38).

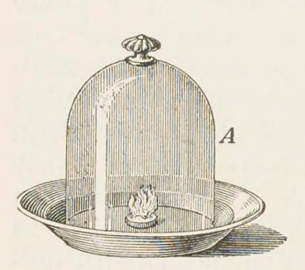


Fig. 38.

Das Phosphorpentoxyd bildet ein weißes, schneeiges Pulver, das ausgezeichnet ist durch die große Begierde, mit der es Wasser anzieht und sich damit verbindet. Mit Wasser zusammengebracht, findet Zischen statt. Dabei bildet sich zunächst Metaphosphorsäure:

$$P_2O_5 + H_2O = P_2O_6H_2 = 2PO_3H.$$

Diese verbindet sich dann mit noch größeren Mengen von Wasser und geht in die gewöhnliche oder Orthophosphorsäure über:

$$PO_3H + H_2O = PO_4H_3.$$

Man benützt das Phosphorpentoxyd zum Trocknen von Gasen und zum Entwässern von Flüssigkeiten.

Phosphorsäure, PO_4H_3. Dieselbe wird am einfachsten erhalten, indem man roten oder gelben Phosphor mit Salpeter-

säure von 1,18 spezifischem Gewicht erwärmt, bis auf weiteren Zusatz von Salpetersäure keine roten Dämpfe mehr entstehen. Dabei wird der Phosphor oxydiert und in Phosphorsäure übergeführt. Schließlich wird abgedampft, bis alle Salpetersäure entwichen ist. Im unreinen Zustand erhält man eine Lösung von Orthophosphorsäure durch Zersetzen der Knochenasche mit einer gerade hinreichenden Menge von Schwefelsäure.

Die Phosphorsäure bildet nach dem Abdampfen einen dicken farblosen Sirup, der beim Stehen zu farblosen Kristallen erstarrt. Diese ziehen aus der Luft Wasser an und zerfließen. In Wasser ist sie in allen Verhältnissen löslich. Sie ist geruchlos und besitzt einen rein sauren Geschmack; unter Rotglut ist sie nicht flüchtig, geht aber dabei in Metaphosphorsäure über. Die Phosphorsäure ist eine starke Säure, besonders bei höherer Temperatur. Während sie bei gewöhnlicher Temperatur aus ihren Salzen durch Schwefelsäure ausgetrieben wird, treibt sie bei höherer wegen ihrer Nichtflüchtigkeit die Schwefelsäure aus. Sie ist eine dreibasische Säure von der Konstitutionsformel

$$O = P \begin{cases} OH \\ OH \\ OH. \end{cases}$$

Die Phosphorsäure kann daher drei Reihen von Salzen bilden, die auch Phosphate genannt werden. Bezeichnet Me ein einwertiges Metallatom, so sind die allgemeinen Formeln dieser Salzreihen:

I. Me_3PO_4, neutrale phosphorsaure Salze oder tertiäre Phosphate.

II. Me_2HPO_4, einfachsaure phosphorsaure Salze oder sekundäre Phosphate.

III. MeH_2PO_4, zweifachsaure phosphorsaure Salze oder primäre Phosphate.

Während die Salze der letzten Reihe in Wasser löslich sind, sind die der beiden ersten Reihen bis auf die Salze der Alkalimetalle in Wasser schwer oder unlöslich.

Die phosphorsauren Salze sind besonders wichtig für die Ernährung der Pflanzen, Tiere und des Menschen.

Da nicht jeder Ackerboden phosphorsaures Calcium in genügender Menge enthält, so wird es als Düngemittel hinzu-

gefügt. Benützt wird als solches unter dem Namen Superphosphat vorzugsweise das zweifachsaure phosphorsaure Calcium, da dieses leicht löslich ist und daher von den Pflanzen leicht aufgenommen werden kann. Man erhält es aus neutralem Calciumphosphat (Knochen, Knochenasche, Phosphorit) mit Schwefelsäure. Das dabei entstandene Calciumsulfat bleibt dem Phosphat beigemengt. Auch andere Phosphate des Calciums werden als Düngemittel verwendet.

Wird Phosphorsäure mit Ammoniak neutralisiert, d. h. dasselbe bis zur neutralen Reaktion hinzugesetzt, und fügt man dann eine Lösung von salpetersaurem Silber hinzu, so entsteht ein gelber Niederschlag von Silberphosphat, Ag_3PO_4, der in Salpetersäure leicht löslich ist; ein Gemisch von Magnesiumsulfat, Chlorammonium und Ammoniak erzeugt auch noch in großer Verdünnung einen weißen kristallinischen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat, der in Säuren leicht löslich ist.

Pyrophosphorsäure. Wird die Phosphorsäure auf etwa 213° erhitzt, so verlieren je zwei Moleküle ein Molekül Wasser und es entsteht Pyrophosphorsäure:

$$2PO_4H_3 - H_2O = P_2O_7H_4.$$

Metaphosphorsäure. Wird die Phosphorsäure oder die Pyrophosphorsäure auf etwa 300° erhitzt, so bildet sich die Metaphosphorsäure:

$$PO_4H_3 - H_2O = PO_3H.$$

Beide letzteren Säuren bilden selbständige Salze. In Wasser gelöst, gehen die Säuren allmählich wieder in die Orthosäure über.

Der Phosphor bildet auch ein Trioxyd, P_2O_3, und die entsprechende Säure, nämlich phosphorige Säure, PO_3H_3. Mit Wasserstoff bildet er eine ähnlich zusammengesetzte Verbindung wie der Stickstoff.

Phosphorwasserstoff, PH_3. Derselbe entsteht neben unterphosphorigsaurem Kalium, KH_2PO_2, wenn man gelben Phosphor mit Kaliumhydroxydlösung kocht. Er ist ein farbloses, unangenehm riechendes und sehr giftiges Gas. Bei obiger Darstellung ist er mit einer andern Wasserstoffverbindung des Phosphors, nämlich mit P_2H_4 vermengt, die selbstentzündlich ist; infolgedessen entzündet sich der erhaltene Phosphorwasserstoff, wenn er an die Luft kommt.

Arsen (Arsenicum), $As^{III \text{ und } V}$, (74,96) 75.

Vorkommen. Das Arsen kommt in der Natur gediegen und verbunden mit andern Elementen vor. Gediegen heißt es Scherbenkobalt, der meistens traubige oder konzentrisch-schalige, kristallinische Massen von grauschwarzer Farbe bildet. In größerer Menge findet es sich verbunden mit Schwefel als

Realgar, As_2S_2, und Operment, As_2S_3, dann mit Kobalt als Speiskobalt, $CoAs_2$, mit Nickel als Kupfernickel, $NiAs$, und mit Eisen und Schwefel als Arsenkies, $FeSAs$.

In sehr geringer Menge ist es auch in einigen Mineralwässern nachgewiesen worden.

Darstellung. Das Arsen wird meistens durch Sublimation des Arsenkieses in langen Tonröhren, in deren vorderes Ende eine Röhre aus zusammengerolltem Eisenblech eingesteckt ist, gewonnen. Dabei zersetzt sich der Arsenkies in folgender Weise:

$$FeSAs = FeS + As.$$

Das dampfförmige Arsen verdichtet sich in dem Eisenblechrohr. In ähnlicher Weise wird es aus dem Scherbenkobalt rein erhalten.

Eigenschaften. Das Arsen ist ein fester, spröder Körper, stahlgrau und glänzend. Es kristallisiert in Rhomboedern. Sein spezifisches Gewicht ist 5,7. Wird es unter gewöhnlichem Luftdruck erhitzt, so verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, bei höherem Druck schmilzt es zuerst. Beim Liegen an der Luft wird es matt und grauschwarz. Wird es unter Luftzutritt erhitzt, so verbrennt es mit bläulichweißer Flamme zu Arsentrioxyd, As_2O_3. Charakteristisch für das Arsen und seine Verbindungen ist, daß sie beim Erhitzen auf Kohle einen knoblauchähnlichen Geruch verbreiten. In Berührung mit Wasser oxydiert es sich, besonders im fein verteilten Zustand, ziemlich leicht zu Arsentrioxyd. Das Arsen sowie seine Verbindungen sind sehr giftig. Zu den übrigen Elementen hat es eine große Affinität; es verbindet sich mit vielen direkt, wie mit Sauerstoff, mit den Halogenen und Metallen.

Anwendung. Im gepulverten Zustand verwendet man es als Fliegengift (Fliegenstein), dann zur Herstellung der Bleischrote, damit sie beim Gießen Kugelgestalt annehmen.

Verbindungen des Arsens.

Mit Sauerstoff bildet es zwei Verbindungen:

As_2O_3 (As_4O_6), Arsentrioxyd, und

As_2O_5, Arsenpentoxyd.

Arsentrioxyd, Arsenigsäure-Anhydrid, weißer Arsenik oder auch **Arsenik.**

Das Arsentrioxyd entsteht, wenn man Arsen unter Luftzutritt erhitzt. Im großen gewinnt man es namentlich als Neben-

produkt bei der Darstellung von Nickel und Kobalt. Die arsenhaltigen Nickel- und Kobalterze werden geröstet, wobei das Arsen zu Trioxyd verbrennt. Die entstandenen Dämpfe leitet man in Kanäle oder Kammern, worin sich das Arsenigsäure-Anhydrid als weißes Pulver absetzt. Durch eine Sublimation in eisernen Röhren wird es gereinigt. Bei raschem Erhitzen erhält man es hierbei als eine glasähnlich durchscheinende Masse, als sogenanntes glasiges Arsentrioxyd, welches amorph ist. Bei längerem Aufbewahren wird dieses kristallinisch und infolgedessen weiß und undurchsichtig (porzellanartiges Arsentrioxyd). Es kristallisiert in Oktaedern. Bei etwa 220° verflüchtigt es sich als farb- und geruchloser Dampf. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich, leichter in Salzsäure. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer. Wir können annehmen, daß sich in derselben arsenige Säure, H_3AsO_3, befindet. Die Säure ist nicht bekannt, wohl aber verschiedene Salze, die sich davon ableiten. Das Arsentrioxyd ist ein heftiges Gift. Gleichwohl kann sich der Mensch an den Genuß desselben bis zu einem gewissen Quantum (0,2 bis 0,7 g täglich) ohne besondere Nachteile gewöhnen.

Fügt man zu der Auflösung eines arsenigsauren Salzes Salzsäure und leitet dann Schwefelwasserstoff ein, so entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag von Arsentrisulfid, As_2S_3.

Arsentrioxyd wird als Ratten- und Mäusegift, ferner zum Konservieren zoologischer Präparate und zur Herstellung von Arsenverbindungen benützt.

Arsenpentoxyd oder **Arsensäureanhydrid,** As_2O_5, und **Arsensäure,** AsO_4H_3. Das Arsenpentoxyd wird durch mäßiges Erhitzen von Arsensäure als weiße Masse erhalten. Bei starkem Erhitzen zerfällt es in folgender Weise:

$$As_2O_5 = As_2O_3 + O_2.$$

Mit Wasser verbindet sich das Arsenpentoxyd zur Arsensäure, die der Phosphorsäure entspricht und ähnlich zusammengesetzte Salze bildet. Man erhält die Arsensäure durch Erhitzen von Arsentrioxyd mit starker Salpetersäure, bis der Überschuß der letzteren verjagt ist. Sie bildet eine kristallinische, zerfließliche Masse. Bei höherer Temperatur wirkt sie als Oxydationsmittel und wird zur Herstellung des Fuchsins, eines organischen Farbstoffes, verwendet. Sie ist ebenfalls giftig. Die arsensauren Salze werden auch Arsenate genannt.

Arsenwasserstoff, AsH_3. Derselbe entspricht in der Zusammensetzung dem Ammoniak. Er bildet ein farbloses Gas von sehr unangenehmem Geruch und äußerst giftigen Eigenschaften. Beim Erhitzen zersetzt er sich in Arsen und Wasserstoff; entzündet, verbrennt er mit bläulich-grüner Flamme zu Arsentrioxyd und Wasser. Wird er daher durch ein erhitztes Glasrohr geleitet, so scheidet sich das entstandene Arsen an dem kälteren Teil desselben als eine spiegelnde Schicht ab und bildet einen sogenannten Arsenspiegel. Hält man in die Flamme des Arsenwasserstoffs einen kalten Gegenstand, wie einen Porzellandeckel oder eine Porzellanschale, so wird das in der Flamme ausgeschiedene Arsen nicht alles verbrennen, sondern sich an

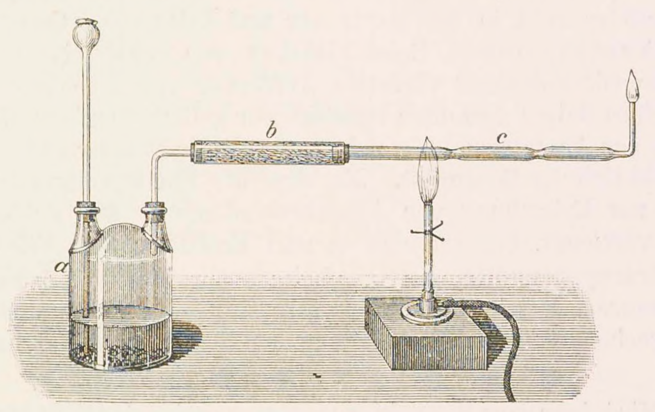


Fig. 39.

dem kalten Gegenstand verdichten und einen grauschwarzen Fleck bilden. Dieses Verhalten des Arsenwasserstoffs wird benützt um das Arsen nachzuweisen. Arsenwasserstoff, gemengt mit Wasserstoff, entsteht, wenn eine lösliche Arsenverbindung mit einem Wasserstoff entwickelnden Gemisch, wie Zink und Schwefelsäure, zusammenkommt. Salpetersäure oder andere leicht reduzierbare Verbindungen dürfen nicht vorhanden sein. Man benützt zum Nachweis des Arsens den Apparat von Marsh (Fig. 39).

In der Flasche a wird aus reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, der in dem Rohre b, welches mit Watte gefüllt ist, von mitgerissenen Flüssigkeitsbläschen befreit wird und dann durch das schwer schmelzbare Rohr c entweicht. Ist der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt, so wird letzterer an der Mündung von c entzündet und durch das

Trichterrohr die auf Arsen zu prüfende Substanz in die Flasche a gebracht. Die Wasserstoffflamme wird dann bläulichgrün gefärbt; wird das Rohr c vor einer verengten Stelle erhitzt, so wird sich ein Arsenspiegel bilden, ferner kann man auch Arsenflecken erzeugen. Letztere müssen in einer Chlorkalklösung zum Unterschied von den ähnlichen Antimonflecken löslich sein.

Realgar, As_2S_2, kommt in der Natur in roten Kristallen vor. Künstlich wird diese Verbindung durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel in den geeigneten Verhältnissen erhalten. Man benützt sie als Farbe und in der Feuerwerkerei zu Weißfeuer.

Arsentrisulfid, As_2S_3, kommt blätterig kristallinisch, schön goldgelb gefärbt in der Natur vor und heißt dann Operment oder Auripigment. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Salzsäure versetzte Auflösung von arseniger Säure oder eines Salzes derselben entsteht ein gelber flockiger Niederschlag von Arsentrisulfid, welches unlöslich in Wasser und Säuren, aber löslich in Basen ist. Es wird als Farbe verwendet und dient zur Erkennung von Arsenverbindungen. Mit gelöschtem Kalk vermengt, benützt man es zum Enthaaren der Felle.

Arsenpentasulfid, As_2S_5. Leitet man in eine Lösung von arsensaurem Natrium Schwefelwasserstoff ein, so entsteht die entsprechende Schwefelverbindung, sulfarsensaures Natrium:

$$Na_3AsO_4 + 4H_2S = Na_3AsS_4 + 4H_2O.$$

Wird dann eine Säure hinzugefügt, so wird das Salz zersetzt, man erhält aber nicht H_3AsS_4, wie zu erwarten wäre, sondern einen gelben Niederschlag von Arsenpentasulfid, weil die Sulfosäure unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff sich zersetzt:

$$2H_3AsS_4 = 3H_2S + As_2S_5.$$

Antimon (Stibium), $Sb^{III \text{ und } V}$, (120,2) 120.

Vorkommen. Das Antimon kommt in geringer Menge gediegen in der Natur vor. Hauptsächlich tritt es verbunden mit Schwefel als Antimonglanz oder Grauspießglanz, Sb_2S_3, auf. Von den begleitenden Gesteinsarten wird das Schwefelantimon durch Ausschmelzen in durchlöcherten Töpfen getrennt. Das Schwefelantimon ist leicht schmelzbar und fließt ab. So gereinigt, bezeichnet man es als Antimonium crudum.

Darstellung. Das Antimon wird aus dem Schwefelantimon erhalten: 1. indem man letzteres mit zerkleinertem Eisen mengt

und erhitzt, wodurch sich Schwefeleisen und Antimon bildet. 2. Das Schwefelantimon wird geröstet und das erhaltene Antimonoxyd mit Kohle und Soda zusammen erhitzt, wobei das Oxyd zu Antimon reduziert wird.

Eigenschaften. Das Antimon ist grauweiß von Farbe und besitzt einen lebhaften Glanz. Es hat ein großblättriges Gefüge. An der Oberfläche zeigt es farnkrautähnliche Figuren infolge seiner kristallinischen Beschaffenheit. Das Antimon ist spröde und läßt sich leicht zu Pulver zerreiben. Sein Schmelzpunkt liegt bei 632°; sein spezifisches Gewicht ist 6,7. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht an der Luft; über seinen Schmelzpunkt erhitzt, oxydiert es sich lebhaft und verbreitet einen weißen Rauch von Antimontrioxyd. Salpetersäure verwandelt es in ein weißes Pulver von Antimonsäure. Mit verschiedenen Elementen verbindet es sich direkt. Die Antimonverbindungen wirken in geringer Menge brechenerregend, in größerer giftig.

Anwendung. Manchen Metallen beigemengt, damit legiert, macht es dieselben härter; daher verwendet man es zu einigen Legierungen; mit Blei bildet es das Letternmetall, mit Zinn das Britanniametall.

Verbindungen des Antimons.

Seine Verbindungen mit Sauerstoff sind ähnlich zusammengesetzt wie die Oxyde des Phosphors.

Antimontrioxyd oder **Antimonoxyd,** Sb_2O_3 (Sb_4O_6). Dasselbe entsteht, wenn Antimon unter Luftzutritt erhitzt wird. Es bildet ein weißes kristallinisches Pulver, das in Salzsäure löslich ist. Von diesem Oxyd leiten sich zwei Hydroxyde ab, nämlich:

$$Sb\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \quad \text{und} \quad Sb\begin{cases}=O\\OH.\end{cases}$$

Das letztere entsteht aus dem ersteren durch Austritt von einem Molekül Wasser. Beide liegen den Antimonsalzen zu Grunde, in welchen die Hydroxylgruppen durch Säurereste ersetzt sind. Im ersteren Fall tritt das dreiwertige Antimon, im letzteren die einwertige Gruppe (SbO) an die Stelle des Wasserstoffs einer Säure, z. B. $SbCl_3$ und $(SbO)Cl$. Das $Sb\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$ wirkt auch wie

eine Säure, indem der Wasserstoff durch ein Metall ersetzt werden kann, wodurch die antimonigsauren Salze entstehen.

Antimonpentoxyd oder **Antimonsäureanhydrid,** Sb_2O_5, und **Antimonsäure,** H_3SbO_4. Das Antimonpentoxyd wird durch schwaches Erhitzen der Antimonsäure erhalten. Es bildet ein gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver. Wird Antimon mit überschüssiger Salpetersäure erwärmt, so geht es, wie schon erwähnt, in Antimonsäure, H_3SbO_4, über, ein weißes, in Salpetersäure unlösliches Pulver. In Basen, wie Kaliumhydroxyd, löst es sich unter Bildung von antimonsauren Salzen.

Mit Wasserstoff bildet das Antimon eine ähnliche Verbindung wie das Arsen, nämlich den Antimonwasserstoff, SbH_3, der in analoger Weise erhalten wird wie Arsenwasserstoff und ganz ähnliche Eigenschaften hat wie letzterer.

Antimonchlorür oder **Antimontrichlorid,** $SbCl_3$, wird gewonnen durch Auflösen des Oxyds oder meistens des Antimonglanzes in Salzsäure. Wird die Lösung nach teilweisem Abdampfen der Destillation unterworfen, so geht zuerst Salzsäure, dann Antimonchlorür über. Es bildet eine weiße, kristallinische Masse von butterähnlicher Konsistenz (daher auch Antimonbutter). Es ist nur in salzsäurehaltigem Wasser löslich. Von Wasser für sich wird es zersetzt, indem ein weißes Pulver, $(SbO)Cl$ (Algarotpulver), entsteht.

Antimonchlorid oder **Antimonpentachlorid,** $SbCl_5$, bildet eine an der Luft stark rauchende, gelbliche Flüssigkeit und wird erhalten, wenn man in das Trichlorid Chlor einleitet.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3. Diese Verbindung kommt in der Natur vor und ist das wichtigste Antimonmineral. Es heißt Antimonglanz oder Grauspießglanz. Derselbe bildet säulenförmige oder spießige rhombische Kristalle, meistens ist er strahlig bis nadelförmig kristallinisch, bleigrau bis grauschwarz. $H = 2$, spezifisches Gewicht 4,6. Er ist leicht schmelzbar; beim Erhitzen auf der Kohle bildet er einen weißen Rauch und weißen Beschlag von Antimonoxyd. Wird die angesäuerte Lösung eines Antimonoxydsalzes mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht ein orangeroter Niederschlag von Antimontrisulfid:

$$2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 + 6HCl.$$

Dieses ist amorph; beim Erhitzen wird es kristallinisch und nimmt dann die Farbe des natürlichen Schwefelantimons an. In

verdünnten Säuren ist es unlöslich, in starker Salzsäure löst es sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu Antimonchlorür:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S.$$

Auch in Alkalihydroxyden und Schwefelalkalien ist es löslich. Das Antimontrisulfid dient zur Herstellung von Antimon und seinen Verbindungen, ferner zur Erkennung der Antimonverbindungen.

Antimonpentasulfid, Goldschwefel, Sb_2S_5, bildet ein orangerotes Pulver und wird besonders zum Färben und Vulkanisieren des Kautschuks verwendet. Zu seiner Darstellung kocht man Antimonglanz mit Schwefel und Schwefelnatrium in wäßriger Lösung:

$$Sb_2S_3 + S_2 + 3Na_2S = 2SbS_4Na_3.$$

Dabei entsteht ein Salz, das ganz ähnlich zusammengesetzt ist wie das sulfarsensaure Natrium, nur ist an die Stelle des Arsens Antimon getreten; es ist sulfantimonsaures Natrium. Setzt man zu der erhaltenen Lösung eine Säure, so sollte man die Bildung der betreffenden Sulfosäure, SbS_4H_3 erwarten, statt derselben erhält man ihr Anhydrid, einen orangeroten Niederschlag von Goldschwefel, weil folgende Zersetzung stattfindet:

$$2SbS_4H_3 = Sb_2S_5 + 3H_2S.$$

Arsen und Antimon werden von vielen Chemikern zu den Metallen gerechnet. Sie bilden die Grenzglieder zwischen den Metallen und Nichtmetallen. In ihren Verbindungen zeigen sie große Ähnlichkeit mit dem Stickstoff und Phosphor und können daher auch mit diesen als Elemente der Stickstoffgruppe zusammengefaßt werden.

Aufgaben.

1. Wie viel Gramm P_2O_5 erhält man durch Verbrennen von 75 g Phosphor? Wie viel Meta- und Orthophosphorsäure kann man aus dem erhaltenen P_2O_5 darstellen?
2. Wie viel Gramm H_3PO_4 erhält man aus 250 g Phosphor beim Kochen mit Salpetersäure?
3. Wie viel Arsen kann im günstigsten Fall aus 75 kg Arsenkies gewonnen werden, vorausgesetzt, daß derselbe rein ist?
4. Durch Rösten von Arsenkies soll Arsentrioxyd gewonnen werden. Wie viel kann man im höchsten Falle aus 20 kg reinen Arsenkieses erhalten?
5. Es sollen 10 kg Antimon aus Antimonglanz dargestellt werden. Wie viel Antimonglanz ist dazu wenigstens nötig, wenn derselbe 15 % Verunreinigung enthält?
6. Wie viel Antimonoxyd kann man durch Verbrennen an der Luft aus 25 g Antimon erhalten?

Bor (Boron), B^{III}, 11.

Das Bor tritt in der Natur zwar sehr verbreitet, aber nur in geringer Menge, in der Borsäure und in den borsauren Salzen auf.

Es wird durch Zusammenschmelzen von Bortrioxyd mit Magnesiumpulver erhalten. Das Magnesium entzieht dabei den Sauerstoff, indem Magnesiumoxyd und Bor entstehen. Die geschmolzene Masse wird mit Salzsäure behandelt, wobei das Bor als amorphes, braunes Pulver zurückbleibt.

An der Luft oder im Sauerstoff erhitzt, verbrennt es lebhaft zu Bortrioxyd, B_2O_3.

Verbindungen des Bors.

Bortrioxyd, B_2O_3, und **Borsäure,** BO_3H_3. Beide entsprechen in ihrer Zusammensetzung den analogen Arsenverbindungen. Das Bortrioxyd oder Borsäureanhydrid bildet eine glasähnliche, amorphe Masse und wird erhalten, indem man Borsäure stark erhitzt:

$$2BO_3H_3 - 3H_2O = B_2O_3.$$

Die Borsäure ist in den heißen Wasserdämpfen enthalten, die an einzelnen Orten Oberitaliens aus der Erde strömen, in den sogenannten Fumarolen. Ferner kommen einige Salze derselben in größerer Menge vor, besonders das Natriumsalz, das sich als Tinkal aus dem Wasser einiger Seen Tibets und Kaliforniens ausscheidet, dann borsaures Calcium oder Borocalcit. Die Borsäure wird teils aus den Fumarolen teils aus borsauren Salzen gewonnen. Im ersteren Fall legt man um die Erdspalten Teiche an, in denen sich die Wasserdämpfe teilweise verdichten und dann durch das entstandene Wasser hindurchstreichen, wobei sie die Borsäure an das Wasser abgeben. Man erhält daher in diesen Teichen eine mehr oder weniger konzentrierte Borsäurelösung. Letztere wird in Bleipfannen, unter welchen man einen Teil der heißen Wasserdämpfe hinwegleitet, bis zur Kristallisation verdunstet. Durch Umkristallisieren aus möglichst wenig heißem Wasser wird sie gereinigt. Außerdem stellt man die Borsäure auch aus ihren Salzen, wie aus dem Borocalcit, dar, indem man denselben mit heißer Salzsäure behandelt, wodurch er zersetzt und gelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich die Borsäure aus.

Sie bildet farblose, perlmutterglänzende, schuppige Kristalle,

die sich fettig anfühlen. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer (1 Tl. bei 15° in 25 Tl. Wasser), in heißem dagegen viel leichter löslich. Beim Verdampfen der Lösung entweicht mit den Wasserdämpfen Borsäure. Sie ist eine schwache Säure. Beim Erhitzen auf etwa 140° geht sie in die sogenannte Pyroborsäure über:

$$4 H_3 B O_3 - 5 H_2 O = H_2 B_4 O_7.$$

Bei stärkerem Erhitzen verwandelt sie sich in das Anhydrid, das sehr schwer flüchtig ist; daher wirkt die Borsäure bei höherer Temperatur wie eine starke Säure. Die gewöhnlichen Salze der Borsäure leiten sich von der Pyroborsäure ab und heißen auch Borate. Der Tinkal hat die Formel $Na_2 B_4 O_7 + 10 H_2 O$. Ist er gereinigt, so heißt er Borax.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt die Borsäure gegen Curcumapapier. Wird dasselbe in eine Borsäurelösung oder in die Lösung eines Borates, aus welchem die Borsäure mittels Salzsäure freigemacht wurde, getaucht, so färbt es sich, besonders beim Trocknen, rotbraun. Säuren verändern diese Färbung nicht. Die farblose Flamme wird von der Borsäure grün gefärbt. Bringt man eine borsäurehaltige Substanz oder ein Borat an einen Platindraht und befeuchtet sie mit Schwefelsäure, so wird dadurch die farblose Gasflamme grün gefärbt. Dieses Verhalten wird zu ihrer Erkennung benützt. Die Borsäure wird wegen ihrer fäulniswidrigen Wirkung als Antiseptikum, ferner werden ihre Salze zu leicht schmelzbaren Gläsern verwendet.

Kohlenstoff (Carbonium), C^{IV}, 12.

Vorkommen. Der Kohlenstoff kommt sehr verbreitet und in großer Menge in der Natur vor. Frei tritt er in zwei Modifikationen auf, nämlich als Diamant und Graphit. Gebunden kommt er besonders vor im Kohlensäureanhydrid und in den kohlensauren Salzen oder Karbonaten. Letztere, wie kohlensaures Calcium (Kalkstein, Marmor), bilden ganze Gebirgszüge. Ferner kommt er in allen organischen Körpern vor, wie im Zucker, in der Holzfaser etc. Besonders kohlenstoffreich sind die fossilen (ausgegrabenen) Kohlen: Anthracit, Stein- und Braunkohle.

Die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs können in folgender Weise eingeteilt werden:

1. amorpher,
2. kristallinischer oder kristallisierter Kohlenstoff.

1. **Amorpher Kohlenstoff.** Derselbe wird, mehr oder weniger rein, in verschiedenen Formen künstlich hergestellt. Zu den künstlich erhaltenen Kohlenstoffarten gehören:

Holzkohle,
Knochenkohle oder Beinschwarz,
Koks (auch Coaks),
Gaskohle und
Ruß.

Darstellung. Die Darstellung des künstlichen Kohlenstoffs beruht auf der Zersetzung verschiedener organischer Substanzen beim Erhitzen unter Luftabschluß, was man als trockene Destillation bezeichnet, oder auf der Verbrennung bei mangel-

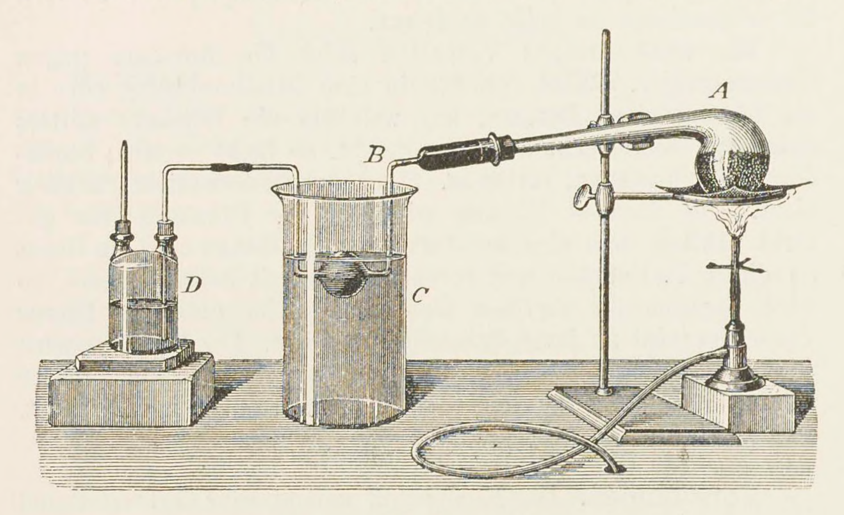


Fig. 40.

haftem Luftzutritt. Wird eine organische Substanz der trockenen Destillation unterworfen, so entstehen im allgemeinen drei Gruppen von Produkten, nämlich: 1. gasförmige; 2. flüssige, die zwar bei höherer Temperatur gas- oder dampfförmig sind, aber bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüssigen und sich in zwei Teile scheiden, in einen öligen schwereren: den eigentlichen Teer, und in einen wäßrigen leichteren: das Teerwasser; 3. feste. Letztere bleiben als Rückstand in dem Erhitzungsgefäß und bestehen aus Kohlenstoff.

Wird Holz, wie in Fig. 40 angedeutet, trocken destilliert, so bleibt als Rückstand Holzkohle, in der gekühlten Vorlage

sammelt sich Holzteer und darüber Teerwasser an, das entstandene Gas entweicht und ist, besonders nach Entfernung des beigemengten Kohlensäureanhydrids, brennbar. Zu diesem Zweck wird es durch Kaliumhydroxydlösung geleitet.

Holzkohle. Die Holzkohle wird entweder durch Erhitzen des Holzes in den sogenannten Meilern oder in großen eisernen Zylindern erhalten. Im ersteren Falle gehen die gas- und dampfförmigen Produkte verloren, im letzteren werden sie gewonnen.

Die Holzkohle zeigt noch den Bau des Holzes. Sie besteht nicht aus reinem Kohlenstoff, sondern enthält noch etwas gebundenen Sauerstoff und Wasserstoff, anorganische Bestandteile, die beim Verbrennen als Asche zurückbleiben, und hygroskopisches Wasser. Sie hat die Eigenschaft, verschiedene Gase und schlecht riechende Substanzen in sich aufzunehmen, gleichsam in ihren Poren festzuhalten. Daher dient sie zum Filtrieren von Wasser um übelriechende Stoffe zu entfernen. Dann dient sie besonders als Heiz- und Reduktionsmittel bei der Gewinnung der Metalle. Sie ist eine verhältnismäßig reine Kohle. Wegen ihrer Unveränderlichkeit und fäulniswidrigen Wirkung werden Pfähle, die in den Boden eingerammt werden sollen, oberflächlich verkohlt; Trinkwasser pflegt man auf Schiffen in innen verkohlten Tonnen aufzubewahren.

Knochenkohle. Die Knochen- oder Tierkohle, welche durch trockene Destillation von Knochen in bedeckten Töpfen oder eisernen Zylindern erhalten wird, ist eine sehr unreine Kohle, da sie hauptsächlich aus phosphorsaurem Calcium besteht, das von feinverteilter Kohle durchdrungen ist. Die Knochenkohle ist besonders ausgezeichnet durch die Fähigkeit, aufgelöste Farb- und Riechstoffe in sich aufzunehmen und festzuhalten. Daher wird sie in großen Mengen zum Entfärben des Rübensaftes in der Zuckerfabrikation benützt. Rotwein, mit Knochenkohle geschüttelt oder damit zum Kochen erhitzt, wird farblos.

Koks. Wird Steinkohle der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man die Koks. Dieselbe wird entweder direkt in den Kokereien dargestellt oder als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation erhalten. Sie ist porös und brennt ohne Flamme. Koks ist reiner als Steinkohle und wird als Heizmaterial und bei der Metallgewinnung zugleich auch als Reduktionsmittel benützt.

Retortenkohle. Bei der Leuchtgasdarstellung bildet sich als Nebenprodukt noch eine andere Kohlenart, nämlich die Gas-

oder Retortenkohle. Die Steinkohle wird hierbei in Röhren (Retorten) von ovalem Querschnitt stark erhitzt; dadurch bildet sich eine Reihe kohlenstoffhaltiger Verbindungen, die im Dampfzustand mit der lebhaft glühenden Retortenwandung in Berührung kommen und dabei unter Abscheidung eines Teiles des Kohlenstoffs zersetzt werden. Der so entstandene Kohlenstoff legt sich in Form von Krusten an die Wandungen an und bildet die Retortenkohle. Sie ist eine sehr dichte, glänzende Kohle und ausgezeichnet durch ihr gutes Leitungsvermögen für Elektrizität. Daher wird sie zu Elektroden und zu den Stiften der Bogenlampen verwendet.

Ruß. Beim Verbrennen kohlenstoffreicher Substanzen, wie Teer, Harz, harzreicher Holzarten (Kienholz), fetter Öle etc., unter beschränktem Luftzutritt scheidet sich ein Teil des Kohlenstoffs unverbrannt und fein verteilt als schwarzer Rauch aus. Wird letzterer durch Kanäle oder unter gekühlte, sich drehende Metallwalzen geleitet, so setzt er sich als Ruß ab. Um ihn von anhaftendem Fett zu befreien wird er in bedeckten Tiegeln geglüht. Durch Zersetzung von komprimiertem Acetylen erhält man gleichfalls einen zarten Ruß (Acetylenschwarz). Der Ruß dient als Farbmaterial, zur Buchdruckerschwärze und der aus Fetten und fetten Ölen erhaltene zur Tusche. Ausgeglühter Ruß ist sehr reiner amorpher Kohlenstoff.

An den künstlich hergestellten amorphen Kohlenstoff schließen sich die in der Natur vorkommenden, kohlenstoffreichen Kohlenarten an. Sie enthalten neben Kohlenstoff, der mit wechselnden Mengen von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff verbunden ist, noch anorganische feste Substanzen und hygroskopisches Wasser.

1. **Anthracit.** Derselbe ist ausgezeichnet durch seinen metallähnlichen Glanz. Er enthält häufig über 90% Kohlenstoff, außerdem wenig Wasserstoff, Sauerstoff und aschebildende Substanzen. Der Anthracit ist grauschwarz und besitzt muscheligen Bruch. Er ist ein gutes Heizmaterial; kommt in Lagern an der Ruhr, in England und namentlich in Nordamerika vor.

2. **Stein-** oder **Schwarzkohle** mit durchschnittlich 75 bis 90% Kohlenstoff. Ferner enthält sie dieselben Nebenbestandteile wie Anthracit in etwas größerer Menge, dann auch Stickstoff. Unter den aschebildenden Bestandteilen tritt besonders häufig der nachteilige Schwefelkies auf. Die Steinkohle ist schwarz bis braunschwarz, fettglänzend bis matt und hat einen muscheligen bis ebenen Bruch. Sie kommt in Lagern oder Flötzen vor.

Besonders reich daran ist Nordamerika, dann folgen England, Belgien, Deutschland etc. In letzterem kommt sie besonders an der Ruhr, in Schlesien, Sachsen (Zwickau) und bei Saarbrücken, dann bei St. Ingbert und Stockheim in Bayern vor. Sie dient als Heizmaterial, ferner zur Leuchtgas- und Koksgewinnung.

3. **Braunkohle.** Diese ist noch unreiner wie die Steinkohle und enthält durchschnittlich 55—75 % Kohlenstoff, außerdem dieselben Bestandteile wie die Steinkohle in noch größerer Menge; nur Stickstoff kommt in geringerer Menge darin vor, dagegen Schwefelkies in der Regel in noch größerer. Sie ist schwarz bis hellbraun von Farbe und zeigt oft noch den Bau des Holzes, aus dem sie entstanden ist. Die Braunkohle ist fettglänzend bis matt. Die schwarze, fettglänzende wird auch als Pechkohle bezeichnet, die braune matte als gemeine Braunkohle. Ist sie hellbraun, und zeigt sie noch das Holzgefüge, so nennt man sie Lignit. Die Braunkohle ist sehr verbreitet in Deutschland (Sachsen-Thüringen, Oberschlesien), Österreich (Böhmen) etc. und zwar in jüngeren Ablagerungen wie die Steinkohle. In Bayern kommt sie als Pechkohle bei Miesbach, Penzberg und Peissenberg vor (häufig wird diese Kohle ungenauerweise als Steinkohle bezeichnet). Man verwendet die Braunkohle als Heizmaterial, zur Paraffingewinnung und manche Pechkohle (Jett, Gagat) auch zu Knöpfen, Schmuckgegenständen etc. etc.

Diese Kohlenarten sind durch einen Zersetzungsprozeß der Holzfaser untergegangener Pflanzenteile entstanden. Die Holzfaser besteht aus Kohlenstoff, Wasser- und Sauerstoff. Die mit Wasser und Erdreich bedeckten Pflanzenteile unterlagen einer Art Verwesungsprozeß, wobei der Kohlenstoffgehalt relativ größer wurde, während Wasser- und Sauerstoff sowie auch ein Teil des Kohlenstoffs in Form verschiedener Verbindungen, wie Wasser, Kohlendioxyd, Sumpfgas, entwichen. Einen ähnlichen Prozeß sehen wir noch heutzutage bei der Bildung des Torfes vor sich gehen. Es ist die Braunkohle nächst dem Torfe das jüngste, der Anthracit das älteste Zersetzungsprodukt dieses natürlichen Verkohlungsprozesses.

Eigenschaften des amorphen Kohlenstoffs. Der amorphe Kohlenstoff ist schwarz von Farbe, unveränderlich an der Luft und unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, nur löslich in einigen geschmolzenen Metallen, besonders in Roheisen. Er ist auch bei den höchsten Temperaturen, die durch Verbrennung erzeugt werden können, nicht schmelzbar und nicht

flüchtig. Nur bei der Temperatur des elektrischen Ofens ist er verflüchtigt worden. Wird er unter Luftzutritt erhitzt, so verbrennt er zu Kohlendioxyd. Er verbindet sich mit vielen Elementen direkt, seine Affinität zu den andern Elementen ist aber keine besonders große.

2. **Kristallinischer** und **kristallisierter Kohlenstoff.** Hierher gehören Graphit und Diamant.

Der Graphit kommt vorzugsweise blättrig und faserig kristallinisch vor. Meistens ist er mehr oder weniger vermengt mit Ton und Eisenverbindungen. Er ist metallglänzend, weich, abfärbend und fühlt sich fettig an. Sein spezifisches Gewicht ist 2,25. Er ist ein guter Leiter der Elektrizität. In Bayern kommt Graphit vor bei Passau, außerdem findet man ihn in Böhmen, Sibirien und auf Ceylon. Künstlich entsteht Graphit bei der Roheisengewinnung. Wenn das geschmolzene Roheisen eine größere Menge von Kohlenstoff aufgelöst enthält und es erstarrt langsam, so scheidet sich ein Teil des Kohlenstoffs als Graphitblättchen aus. Neuerdings wird Graphit auch künstlich bei der Herstellung des Siliciumkohlenstoffs (s. diesen) im elektrischen Ofen gewonnen.

Der Graphit wird zur Herstellung der Bleistifte (mit mehr oder weniger Ton vermengt, wodurch die verschiedenen Härtegrade erhalten werden) benützt, wegen seiner Unschmelzbarkeit, gemengt mit Ton, zu Schmelztiegeln (Graphittiegel, Ipsertiegel), wegen seiner Weichheit als Schmiermittel, dann zum Überziehen von Metallen, um sie vor Rost zu schützen, und in der Galvanoplastik.

Der Diamant ist sehr reiner kristallisierter Kohlenstoff. In dieser Modifikation ist er durchsichtig, farblos, aber auch verschieden gefärbt, bräunlich bis schwarz, gelblich, bläulich. Er besitzt ein sehr großes Lichtbrechungsvermögen, welches ein lebhaftes Farbenspiel und starken Glanz bedingt. Der Diamant kristallisiert in verschiedenen Formen des regulären Systems, in Oktaedern, Pyramidenoktaedern etc. (vergl. Fig. 58, 69, 71). Sein spezifisches Gewicht beträgt 3,47—3,55; er ist der härteste aller Körper. Man findet ihn meistens im angeschwemmten Land, besonders im Kapland, in Brasilien, Ostindien, am Ural und auf Borneo.

In neuerer Zeit ist es dem französischen Chemiker Moissan gelungen, Diamanten künstlich darzustellen, allerdings nur in ganz kleinen Kriställchen. Diamant entsteht, wenn sich der

Kohlenstoff aus seiner Lösung in geschmolzenem Eisen unter großem Druck ausscheidet. Moissan löste reine Kohle aus Zucker in geschmolzenem Gußeisen auf und kühlte dann die geschmolzene Masse durch Eintauchen samt dem Tiegel in geschmolzenes Blei ab. Dadurch erstarrte die Eisenmasse zunächst außen zu einer Kruste, während das Innere noch flüssig blieb. Beim nachfolgenden langsamen Erkalten und Erstarren dehnt sich das Eisen aus, ähnlich wie Wasser beim Gefrieren, daher übt es einen sehr großen Druck aus, und der Kohlenstoff, der sich abscheidet, kristallisiert in Form kleiner Diamanten, die nach dem Auflösen des Eisens in Salzsäure zurückbleiben.

Der Diamant wird seiner großen Härte wegen zum Schneiden von Glas und Einzeichnen in dasselbe, ferner auch (besonders die schwarzen) zum Bohren harter Gesteine benützt. Diamantpulver wird zum Schleifen des Diamanten und anderer Edelsteine verwendet. Der Diamant ist der am meisten geschätzte Edelstein. Soll er als solcher benützt werden, so schleift man verschiedene Flächen an, um seinen Glanz zu erhöhen (Brillanten). Diese Flächen entsprechen keinen Kristallflächen.

Wird der Diamant an der Luft oder im Sauerstoff stark erhitzt, so verbrennt er zu Kohlendioxyd und zwar zu demselben Kohlendioxyd, welches beim Verbrennen von Graphit, Ruß oder Holzkohle entsteht.

Verbindungen des Kohlenstoffs.

Mit Sauerstoff bildet er zwei Verbindungen, nämlich:

$CO_2 \left(C{<}^{O}_{O}\right)$, Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid, und

$CO\ (C = O)$, Kohlenoxyd.

Kohlendioxyd, CO_2, und **Kohlensäure,** H_2CO_3. Die Kohlensäure kann als solche nicht dargestellt werden, da sie jederzeit, wenn sie entstehen sollte, sogleich in Wasser und Kohlensäureanhydrid zerfällt, dagegen sind ihre Salze gut bekannt. (Oft bezeichnet man auch das CO_2 ungenau als Kohlensäure.)

Vorkommen und Bildung. Das Kohlendioxyd ist in der Luft enthalten, in 10000 Volumen Luft durchschnittlich 3—4 Volumen. An manchen Orten strömt es aus Erdspalten aus, so in der Hundsgrotte bei Neapel, im Brohltal in der Rheinprovinz. Dann kommt es aufgelöst in jedem natürlichen Wasser vor. Quellwasser, das besonders reich an Kohlensäure

ist, bezeichnet man als Säuerling, wie das Selterswasser. Ferner kommen Salze der Kohlensäure in großer Menge in der Natur vor, wie das kohlensaure Calcium, das ganze Gebirgszüge bildet.

Das Kohlendioxyd entsteht bei der Verbrennung von Kohle und kohlenstoffhaltigen Substanzen, bei der Atmung der Menschen, Tiere und Pflanzen, bei der Fäulnis und Gärung. Der Mensch atmet in 24 Stunden gegen 1 kg Kohlendioxyd aus.

Darstellung. Dargestellt wird es gewöhnlich aus kohlensaurem Calcium oder Marmor. Werden Marmorstücke mit Salzsäure übergossen, so findet Aufbrausen statt, indem gasförmiges Kohlendioxyd entweicht:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2CO_3 = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Man benützt hierzu ähnliche Apparate wie bei der Darstellung des Wasserstoffs; sehr bequem ist auch für diesen Zweck der Kippsche Apparat. Das Kohlendioxyd kann über Wasser aufgefangen werden oder ähnlich wie Chlor. Im großen stellt man es oft vermengt mit Stickstoff oder Stickstoff und Luft durch Verbrennen von Koks oder Erhitzen von Kalkstein dar.

Eigenschaften. Das Kohlensäureanhydrid ist ein farbloses Gas von schwach säuerlichem Geruch und Geschmack. Es kann weder die Verbrennung noch die Atmung unterhalten. Brennende Körper erlöschen darin, lebende Wesen sterben in demselben alsbald. Sein spezifisches Gewicht ist 1,529, daher kann man es von einem Gefäß in ein anderes gießen, wie es Fig. 41 andeutet. Der Zylinder a ist mit Kohlendioxyd gefüllt und teilweise mit einer Glasplatte c bedeckt. Das Gas fließt ähnlich wie Wasser in den Zylinder b und löscht das darin befindliche Kerzenlicht aus.

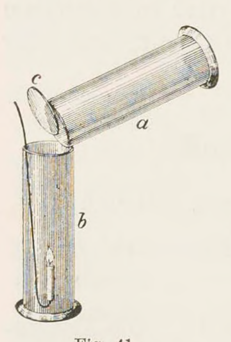


Fig. 41.

In Gärkellern sammelt sich deshalb das Kohlendioxyd besonders am Boden an. Auch in Brunnenschächten, die längere Zeit nicht mehr geöffnet wurden, kann es sich in größerer Menge ansammeln. Vor dem Betreten eines solchen Schachtes ist daher mittels eines Kerzenlichtes auf seine Anwesenheit zu prüfen. Durch längeres Offenstehen oder durch Hinablassen von Strohbündeln, die mit Kalkmilch getränkt sind, kann es entfernt werden.

Bei 0^0 wird es unter einem Druck von 36 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Das flüssige Kohlen-

dioxyd siedet unter dem Druck einer Atmosphäre bei -78^{0}. Im Handel kommt das flüssige Kohlendioxyd in Stahlzylindern vor. Öffnet man den Hahn eines solchen Zylinders, der eine derartige Lage hat, daß flüssiges Kohlendioxyd aus der Hahnöffnung ausströmt, so verdampft ein Teil, was eine so große Abkühlung bewirkt, daß der Rest in Form weißer Flocken fest wird. Um dieselben zu sammeln, läßt man das flüssige Kohlendioxyd in einen Tuchbeutel von grobem Stoff strömen. Derselbe füllt sich dann mit schneeartigem Kohlendioxyd. Das Kohlensäureanhydrid wird vom Wasser absorbiert, und zwar löst bei gewöhnlicher Temperatur 1 Volumen Wasser 1 Volumen auf, bei einem Druck von 2, 3 oder n Atmosphären ebenfalls 1 Volumen Kohlendioxyd, aber das 2-, 3- bezw. n-mal so große Gewicht. Wird ein Glaskolben, der zur Hälfte Wasser enthält, mit Kohlendioxyd gefüllt, indem man das Gasleitungsrohr bis auf die Wasserfläche reichen läßt, hierauf mit der flachen Hand verschlossen und geschüttelt, so entsteht ein luftverdünnter Raum, weil der größte Teil des Gases aufgelöst wird. Eine solche Lösung hat einen schwach säuerlichen Geschmack und reagiert schwach sauer, sie verhält sich wie eine schwache Säure (Kohlensäure). Wasser, welches unter höherem Druck mit Kohlendioxyd gesättigt ist, verliert beim Aufhören des Druckes einen Teil des Gases in Form kleiner Bläschen, wodurch das Schäumen oder Moussieren bedingt wird. Natürliches Wasser, das unter größerem Druck mit Kohlendioxyd gesättigt ist, ist das Selters-, Emserwasser usw. Auch künstlich wird solches Wasser hergestellt und heißt dann auch kohlensaures Wasser. Bier, Champagner enthalten gleichfalls größere Mengen von Kohlendioxyd aufgelöst. Wie schon erwähnt, können wir annehmen, daß in der Lösung Kohlensäure enthalten sei:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3 = C \begin{cases} OH \\ O \\ OH. \end{cases}$$

Diese Säure kennen wir aber nicht für sich, da sie äußerst leicht in Wasser und Kohlensäureanhydrid zerfällt. Wird ihre wäßrige Lösung erwärmt, so entweicht daraus alles Kohlensäureanhydrid. Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure und bildet daher zwei Reihen von Salzen. Bedeutet Me ein einwertiges Metallatom, so ist die allgemeine Formel derselben:

$MeHCO_3$ saure,

Me_2CO_3 neutrale Salze.

Man bezeichnet die kohlensauren Salze auch als Karbonate. Da die Kohlensäure eine der schwächsten Säuren ist, so wird sie aus ihren Salzen durch fast alle andern Säuren ausgetrieben. Kalkwasser, d. i. eine Auflösung von Calciumhydroxyd in Wasser, wird von Kohlendioxyd getrübt, indem unlösliches Calciumkarbonat entsteht:

$$Ca\begin{matrix}<OH\\<OH\end{matrix} + OCO = Ca\begin{matrix}<O\\<O\end{matrix}>CO + H_2O = CaCO_3 + H_2O.$$

Daher kann Kalkwasser benützt werden, um Kohlensäure nachzuweisen. Wird mittels eines Glasrohres Atemluft durch Kalkwasser geblasen, so wird es getrübt, ein Beweis, daß in der ausgeatmeten Luft Kohlendioxyd enthalten ist. Leitet man durch verdünntes Kalkwasser längere Zeit Kohlendioxyd, so verschwindet die anfangs entstandene Trübung wieder, weil aus dem neutralen Salz ein saures entsteht, das löslich ist:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2.$$

Die sauren Karbonate sind in Wasser löslich, von den neutralen dagegen nur die der Alkalimetalle. Von den Lösungen des Kalium- oder Natriumhydroxyds wird das Kohlensäureanhydrid ebenfalls leicht aufgenommen, indem die betreffenden Karbonate entstehen. Wird in das Rohr a (Fig. 42), das mit Kohlendioxyd gefüllt und mit Quecksilber abgesperrt ist, mittels des unten umgebogenen Kugelrohres b etwas Kalilauge gebracht, so verschwindet das Gas, und das Quecksilber steigt in die Höhe. Bringt man hierauf etwas Salzsäure hinein, so wird das Kohlendioxyd wieder frei.

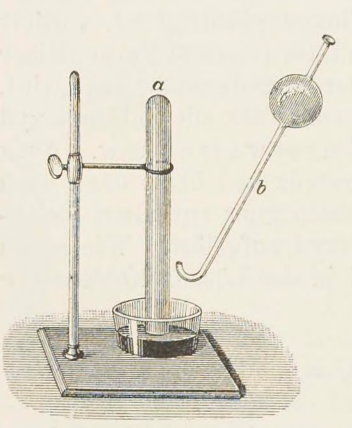


Fig. 42.

Anwendung. Das Kohlensäureanhydrid der Luft dient den Pflanzen als Nährstoff, aus dem sie den Kohlenstoff für die organischen Verbindungen beziehen. Das Kohlendioxyd wird zu kohlensaurem Wasser, bei Eismaschinen, als Druckmittel bei Feuerspritzen usw. verwendet.

Kohlenoxyd, Kohlenmonoxyd, CO. Diese Verbindung kommt nicht in der Natur vor. Sie entsteht, wenn Kohle oder

kohlenstoffhaltige Substanzen bei nicht genügendem Luftzutritt verbrennen. Kohlenoxyd ist in dem Leuchtgas enthalten. Im reinen Zustand erhält man es, wenn man Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und das entstandene Gas durch eine Lösung von Kaliumhydroxyd leitet. Die Schwefelsäure entzieht der Oxalsäure zunächst das Kristallwasser, dann der wasserfreien Säure, $C_2O_4H_2$, die Elemente des Wassers, so daß die Atomgruppe C_2O_3 übrig bleibt, welche dann in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zerfällt:

$$C_2O_4H_2 = H_2O + C_2O_3 = H_2O + CO + CO_2.$$

Das Kohlendioxyd wird durch das Kaliumhydroxyd weggenommen. Man kann dazu den in Fig. 43 abgebildeten Apparat benützen.

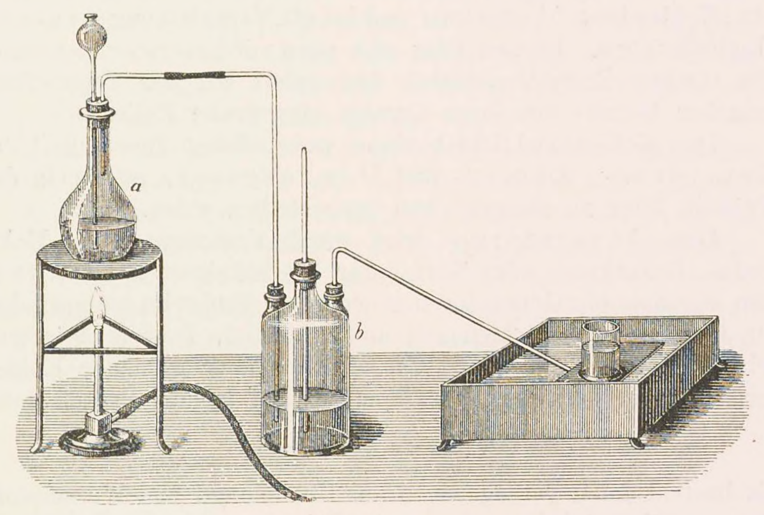


Fig. 43.

Ferner kann man Kohlenoxyd erhalten, wenn man über glühende Kohlen Kohlendioxyd leitet, wobei folgender Prozeß stattfindet:

$$CO_2 + C = 2CO.$$

In einem schwer schmelzbaren Glasrohr wird eine etwa 30—40 cm lange Schicht von Kohlenstückchen zum Glühen erhitzt und langsam Kohlendioxyd darüber geleitet. Am andern Rohrende entweicht dann Kohlenoxyd.

Das Kohlenoxyd ist ein farbloses Gas von schwachem Geruch. Sein spezifisches Gewicht ist 0,967. Von Wasser wird es wenig aufgelöst. Es verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlen-

dioxyd. Besonders merkwürdig ist es wegen seiner großen Giftigkeit. Schon in geringer Menge der Luft beigemengt und eingeatmet, verursacht es Kopfschmerzen, in größeren Mengen Schwindel, Bewußtlosigkeit und schließlich den Tod. Da es entsteht, wenn Kohle oder kohlenstoffhaltige Substanzen bei nicht genügendem Luftzutritt verbrannt werden, so bildet es sich immer beim Verbrennen größerer Mengen glühender Kohlen oder Koks ohne besonderen Luftzug, daher, wenn Kohlen in einem Metallgefäß, Koks in Eisenkörben, wie man sie bei Neubauten anwendet, verbrennen; auch entsteht es, falls die Klappe eines Ofens geschlossen und der Zug zum Schornstein abgesperrt wird, solange noch glühendes Brennmaterial sich darin befindet. Im gewöhnlichen Leben wird das Kohlenoxyd auch als „Kohlendunst" bezeichnet und ist oft Veranlassung zu großen Unglücksfällen. Es verbindet sich gern mit Sauerstoff, ist daher ein starkes Reduktionsmittel und spielt bei der Darstellung mancher Metalle aus ihren Oxyden eine große Rolle.

Das Kohlenoxyd bildet einen wesentlichen Bestandteil des Generator-, Wasser- und Dowsongases, welche in der Technik öfter zu Heizzwecken hergestellt werden.

Das Generatorgas wird durch Verbrennen von Koks, Stein-, Braunkohle oder Torf unter beschränktem Luftzutritt in den sogenannten Generatoren gewonnen. Es ist im wesentlichen ein Gemenge von Kohlenoxyd und Stickstoff. Das Wassergas wird erhalten, wenn man Wasserdampf über glühende Kohlen leitet; es findet dann bei hoher Temperatur folgender Prozeß statt:

$$C + H_2O = CO + H_2.$$

Es besteht daher vorzugsweise aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. Man verfährt dabei so, daß man in einem geeigneten Ofen Koks oder Anthracit durch einen Luftstrom zur Weißglut anbläst, wobei man Generatorgas erhält und dann Wasserdampf darüber leitet, wodurch Wassergas entsteht, und die Kohlen sich wieder abkühlen; hierauf muß wieder Luft hindurchgeblasen werden etc. Durch geeignete Ableitungen und Ventile wird das erhaltene Generatorgas und Wassergas für sich gewonnen. Statt nun abwechselnd Luft und Wasserdampf durch die Kohlen zu leiten, hat Dowson Apparate konstruiert, in welchen kontinuierlich ein bestimmtes Gemisch von Luft und Wasserdampf über glühenden Anthracit geleitet wird, auf diese Weise erhält man dann das Dowsongas.

Mit Wasserstoff bildet der Kohlenstoff eine große Zahl von Verbindungen, die man als Kohlenwasserstoffe bezeichnet und die in das Gebiet der organischen Chemie gehören. Einige der wichtigsten seien schon hier erwähnt, nämlich:

CH_4, Methan oder Sumpfgas,
C_2H_4, Äthylen,
C_2H_2, Acetylen.

Methan, auch **leichter Kohlenwasserstoff,** CH_4. Diese Verbindung kommt schon fertig gebildet in der Natur vor. Sie strömt an manchen Orten aus Erdspalten aus, so bei Baku am Kaspischen See und bildet, entzündet, dort die heiligen Feuer von Baku. Ferner ist Methan eingeschlossen in Hohlräumen von Steinkohlenlagern, daher auch die Bezeichnung Grubengas. Gelangt es in die Luft des Bergwerkes, so bildet es die schlagenden Wetter der Bergleute. Auch tritt es im Schlamm der Sümpfe auf (daher Sumpfgas) und steigt in Form von Gasblasen auf, wenn darin mit einem Stocke gerührt wird.

Methan entsteht durch trockene Destillation von verschiedenen organischen Körpern, wie von Steinkohlen und Holz, deshalb ist es auch im Leuchtgas enthalten. Ferner entsteht es bei der Fäulnis solcher Substanzen unter mangelhaftem Luftzutritt (in den Sümpfen). Im reinen Zustand erhält man es am besten, wenn man ein Gemisch von 1 Teil essigsaurem Natrium mit 2 Teilen Natronkalk (Gemenge von Natriumhydroxyd und Calciumoxyd) in einer Retorte erhitzt:

$$\underset{\text{Essigs. Natrium}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{COONa}}} + \overset{H}{\overset{|}{NaO}} = CO_3Na_2 + CH_4.$$

Das Methan ist ein farb- und geruchloses Gas, welches, entzündet, mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme verbrennt. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0,554; daher auch leichter Kohlenwasserstoff genannt. In Wasser ist er nur wenig löslich. Mit dem doppelten Volumen Sauerstoff oder dem zehnfachen Volumen Luft gemengt, bildet es ein explosives Gasgemisch, das bei der Entzündung mit heftigem Knall verbrennt (schlagendes Wetter). Der Bergmann schützt sich vor den schlagenden Wettern durch die Davysche Sicherheitslampe. Dieselbe gründet sich auf folgende Tatsache. Hält man über die Mündung eines Gasbrenners ein Stück Drahtnetz, welches auf den Quadratzentimeter etwa 100 Maschen hat, und entzündet das darüber ausströmende

Gas, so kann man das Netz mehrere Zentimeter über die Brenneröffnung entfernen, ohne daß die Flamme zurückschlägt und das unter dem Netze befindliche Gasgemisch sich entzündet (Fig. 44). Die Metalldrähte leiten die Wärme so schnell ab, daß die Temperatur auf der untern Seite nicht auf den Entzündungspunkt des Gases steigen kann. Die Davysche Sicherheitslampe ist eine Öllampe, deren Flamme von einem Drahtnetzzylinder eingeschlossen ist (Fig. 45). Kommt der Bergmann mit derselben in schlagendes Wetter, so wird das im Innern befindliche Gasgemisch unter kleinen Explosionen verbrennen, die sich aber nicht nach außen fortpflanzen, wenigstens solange nicht das Drahtnetz zu heiß wird.

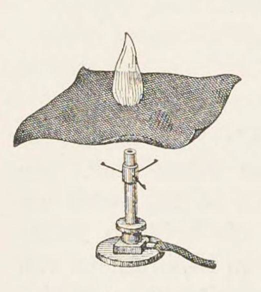


Fig. 44.

Äthylen oder **schwerer Kohlenwasserstoff,** C_2H_4. Auch diese Verbindung entsteht bei der trockenen Destillation verschiedener organischer Substanzen, wie Steinkohlen, Holz, Wachs etc. Sie ist daher gleichfalls im Leuchtgas enthalten. Sie wird am einfachsten dargestellt durch Erhitzen von Weingeist mit konzentrierter Schwefelsäure, welche Wasser entziehend wirkt:

$$C_2H_6O - H_2O = C_2H_4.$$

Das Äthylen bildet ein farbloses Gas von eigentümlichem Geruch und schädlichen Wirkungen beim Einatmen. Sein spezifisches Gewicht ist 0,976. Es ist mit hellleuchtender Flamme brennbar. Mit Luft oder Sauerstoff in bestimmten Verhältnissen gemengt, bildet es gleichfalls ein explosives Gemisch. Von Schwefelsäure wird das Äthylen bei höherer Temperatur aufgelöst. Im Leuchtgas trägt es im Verein mit noch andern kohlenstoffreichen Verbindungen zur Erhöhung der Leuchtkraft bei.

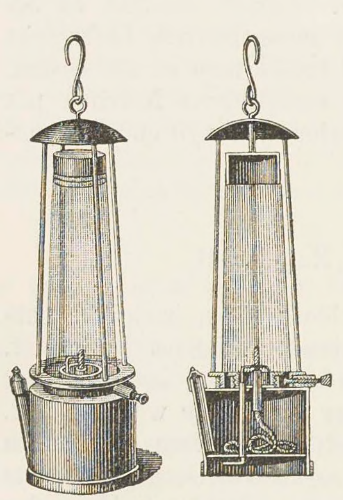


Fig. 45.

Acetylen, C_2H_2. Dasselbe entsteht ebenfalls bei der trockenen Destillation verschiedener organischer Substanzen, wie der

Steinkohlen, und kommt daher, wenn auch in geringer Menge, im Leuchtgas vor. Es wird aus dem **Calciumkarbid**, CaC_2, und Wasser erhalten. Ersteres stellt man aus einem Gemenge von Calciumoxyd und Kohle her, welches im elektrischen Ofen auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt wird:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO.$$

Kommt das Calciumkarbid, meist eine grauschwarze kristallinische Masse, mit Wasser zusammen, so findet folgender Prozeß statt:

$$CaC_2 + 2HOH = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Es entsteht also Calciumhydroxyd und Acetylen, welches allerdings verunreinigt ist mit geringen Mengen anderer gasförmiger Verbindungen, wie mit Phosphorwasserstoff. In die Mitte einer flachen Glasschale (Fig. 46), welche etwa 3 cm hoch mit Wasser gefüllt ist, wirft man einige Stückchen Calciumkarbid und stülpt darüber einen Trichter mit nicht zu weiter Öffnung. Es entwickelt sich stürmisch Acetylen, welches man nach dem Vertreiben der Luft aus dem Trichter an dessen Spitze entzünden kann. Das Acetylen bildet ein farbloses Gas von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Das technische Acetylen riecht aber, namentlich wegen seines Gehaltes an Phosphorwasserstoff, sehr widerlich. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0,92. Läßt man es unter hinreichendem Druck aus einer sehr schmalen Brenneröffnung ausströmen, so verbrennt es nach dem Entzünden mit blendendweißer Flamme. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich 1 Volumen Acetylen in etwa 1 Volumen Wasser auf. Bei 0° wird es durch einen Druck von 21,5 Atmosphären flüssig. Es ist giftig und bildet mit Luft Gemenge, die beim Entzünden heftig explodieren. Mit Kupfer oder Silber liefert es unter bestimmten Bedingungen Verbindungen, die durch Erhitzen, Stoß oder Schlag zu vernichtenden Explosionen Anlaß geben. Das Acetylen wird heutzutage häufig zur Beleuchtung verwendet. Für diesen Zweck kann es in einem Apparat hergestellt werden, wie er in Fig. 47 abgebildet ist. Die Glocke aa aus Eisenblech taucht in das Wasser des weiteren zylindrischen Gefäßes bb. Innerhalb des letzteren befindet sich das kleinere Gefäß dd mit Siebboden ss und dem weiteren Rohre g. In diesem Gefäß

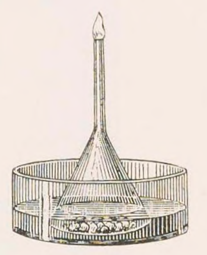


Fig. 46.

befindet sich das Zersetzungswasser für das Karbid, das durch den Einfüllschacht h, der sich im Deckel der Glocke befindet, eingeworfen wird, sobald der untere Teil des Füllzylinders in Wasser taucht, also abgeschlossen ist. In dem Füllzylinder ist die Drosselklappe f angebracht, die durch den Bügel n, der sich an der Achse der Klappe befindet, mit dem luftdicht schließenden Deckel i verbunden werden kann. Beim Füllen wird der Bügel vom Deckel gelöst, dann mit der Klappe um 90° gedreht. Dadurch wird der Füllzylinder durch die Klappe abgeschlossen. Man bringt dann eine bestimmte Menge Karbid in den Füllzylinder auf die Klappe, schließt den Deckel, dreht den Bügel n wieder nach oben und verbindet ihn mit dem Deckel. In demselben Augenblick fällt das Karbid in das Wasser auf den Siedboden und wird dabei durch den Konus k verteilt. Es beginnt dann die Entwicklung des Acetylens, das durch das Rohr o an die Verbrauchsstelle geleitet wird. r ist ein Sicherheitsrohr. Bei größeren Apparaten ist der Entwickler nicht gleichsam in den Gasbehälter eingebaut, wie eben beschrieben, sondern beide sind voneinander getrennt. Der Deckel mit dem Fülltrichter ist dann auf dem Entwicklungsgefäß luftdicht befestigt. Das Gasleitungsrohr für das entwickelte Acetylen zweigt vom Deckel ab, außerdem ist an dem Entwicklungsgefäß noch ein Wasserstandsrohr angebracht. Das Acetylen wird von dem Entwickler zunächst in einen Reiniger geleitet, wo es besonders vom Phosphorwasserstoff durch saure Kupferchloridlösung oder Chlorkalkpräparate befreit werden soll,

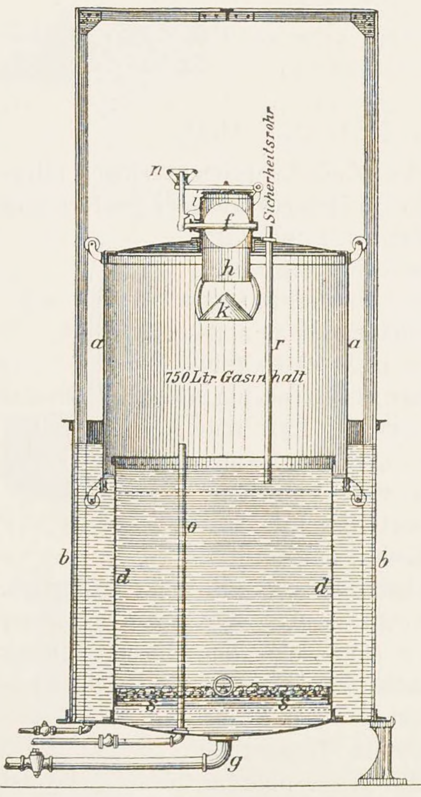


Fig. 47.

und gelangt dann in den Gasbehälter. Der übelriechende und äußerst giftige Phosphorwasserstoff entsteht durch die Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium, das sich in geringer Menge in dem Karbid befindet. Ferner entsteht hierbei etwas Ammoniak aus den geringen Mengen von Stickstoffcalcium des Karbids. Das Ammoniak wird von dem Wasser des Entwicklers zurückgehalten.

Acetylen wird ferner ähnlich wie Wasserstoff zur Erzeugung hoher Temperaturen und zur Gewinnung von Ruß benützt.

Schon früher wurde erwähnt, daß die Kohlenstoffatome die Eigentümlichkeit besitzen, sich miteinander verbinden zu können, so daß zwei, drei und mehrere sich gleichsam kettenförmig vereinigen. Im Methan haben wir ein Kohlenstoffatom, im Äthylen und Acetylen zwei, wie es die Konstitutionsformeln verdeutlichen:

$C \begin{cases} H \\ H \\ H \\ H \end{cases}$	$\begin{array}{c} C = H_2 \\ \Vert \\ C = H_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} C - H \\ \vert\vert\vert \\ C - H \end{array}$
Methan	Äthylen	Acetylen.

Leuchtgasfabrikation.

Gasgemische zur Beleuchtung werden durch trockene Destillation verschiedener Substanzen erhalten. Besonders benützt man Steinkohlen, Holz, verschiedene Öle, Fette und Harze. Man spricht daher von Steinkohlen-, Holz-, Öl-, Fettgas etc.

Das wichtigste ist das Steinkohlengas. Dasselbe wurde zuerst um das Jahr 1786 von dem Lord Dundonald zur Beleuchtung seines Landhauses angewendet. Zur allgemeineren Beleuchtung wurde es 1792 von Murdoch benützt. 1812 wurde es zur Straßenbeleuchtung in London angewendet und fand dann bald in einer Reihe anderer Städte Eingang.

Auch bei der Destillation der Steinkohlen entstehen drei Gruppen von Körpern; die gasförmigen liefern das Leuchtgas. Da hierbei auch Gase sich bilden, welche die Leuchtkraft beeinträchtigen oder solche, die zur Verbrennung in Wohnräumen nicht tauglich sind, so müssen diese vorher entfernt werden. Von solchen Gasen sind es besonders Kohlendioxyd, Ammoniak und seine Verbindungen, Schwefelwasserstoff und andere Schwefelverbindungen, die aus dem in der Kohle enthaltenen Schwefel entstehen. Ferner ist das Leuchtgas möglichst von den Teerbestandteilen und von Wasserdampf zu befreien. Das letztere geschieht in der Vorlage und in den sogenannten Konden-

satoren, die Reinigung von Ammoniak und Kohlendioxyd in den Waschern oder Scrubbern und die Befreiung von Schwefelwasserstoff (auch von Cyanverbindungen) in den Reinigern.

Die Steinkohlen werden in feuerfesten tönernen Zylindern (Retorten) a, von ovalem oder halbkreisförmigem Querschnitt, die in größerer Zahl in einem Ofen liegen, mittels Generatorgas stark erhitzt (Fig. 48). Die dabei entstehenden Gase und Dämpfe gelangen dann durch die Rohre b, die sich an den Kopfenden der Retorten, welche aus dem Ofen herausragen, anschließen, in ein weites horizontales Rohr, die Vorlage oder Hydraulik c. Letztere ist teilweise mit Teer gefüllt. Ein großer Teil der Dämpfe verdichtet sich darin als Teer. Die Mündung eines jeden Rohres taucht in den Teer der Vorlage ein, damit das Gas nicht zurückströmen kann. Von hier aus wird dann das Gas durch d in die Kondensatoren geleitet. Es sind dies vertikale eiserne Röhren, die auf einem Teergefäß stehen. In denselben wird das Gas auf und ab geleitet und dabei abgekühlt, wodurch teerige Bestandteile und Wasserdampf mit einem Teil des Ammoniaks verdichtet werden. Außer diesen Apparaten mit Luftkühlung wendet man sehr häufig solche mit Wasserkühlung an. Hierauf gelangt das Gas in den Wascher oder Scrubber l. Es ist dies ein mit Koksstückchen gefüllter Turm; oben braust Wasser auf, während das Gas von unten entgegenströmt, daher in sehr großer Oberfläche mit dem Wasser in Berührung kommt. Dadurch wird der Rest des Ammoniaks, der größte Teil des Kohlensäureanhydrids und auch ein Teil des Schwefelwasserstoffs hinweggenommen, indem sich die betreffenden Ammoniakverbindungen bilden, die sich im Wasser auflösen. Vom Wascher aus gelangt das Gas in die Reiniger g, um die letzten Reste von Schwefelwasserstoff zu beseitigen. Es sind dies luftdicht verschlossene Kästen mit übereinander liegenden Etagen, die entweder aus Weidengeflecht oder gitterförmig nebeneinander liegenden Holzstäben bestehen, durch welche das Gas hindurchdringen kann. Auf den Etagen befindet sich eine Schicht von gepulvertem Eisenhydroxyd (Brauneisenstein), das zur Auflockerung noch mit Sägespänen gemischt ist. Streicht das Gas durch diese Mischung, so entzieht das Eisenhydroxyd den Schwefelwasserstoff, wobei folgender Prozeß stattfindet:

$$Fe_2O_3 + 3H_2S = 2FeS + S + 3H_2O.$$

Statt des Hydroxyds wurde in der Gleichung das Oxyd gewählt. Es entsteht also Schwefeleisen und Schwefel. Läßt

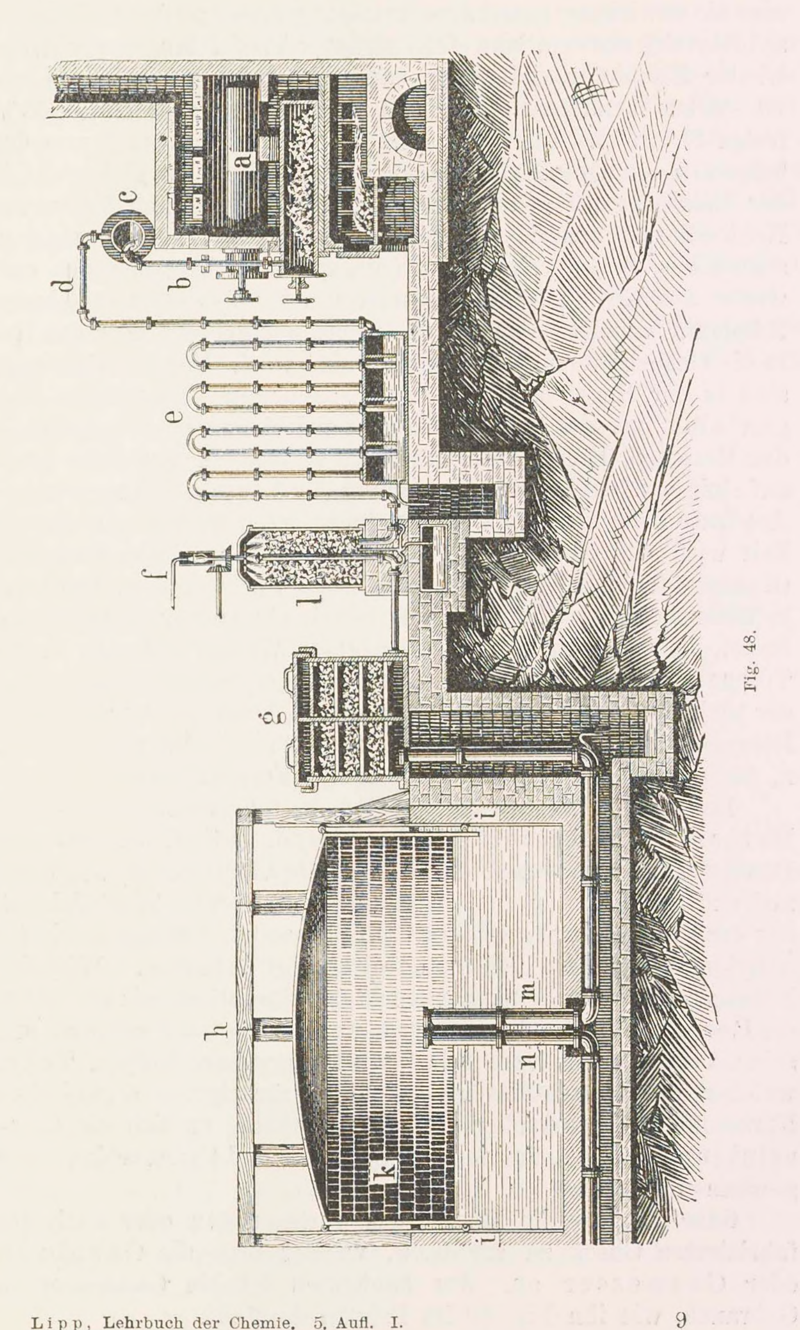


Fig. 48.

man die unwirksam gewordene Reinigungsmasse an der Luft liegen, so bildet sich aus dem Schwefeleisen unter Abscheidung von Schwefel wieder Eisenhydroxyd, man kann sie daher regenerieren und 10—20 mal benützen. Schließlich enthält die Masse bis zu 40 % freien Schwefel. Außerdem wird hierbei das Gas auch von den beigemengten Cyanverbindungen befreit, die sich gleichfalls in der Reinigungsmasse ansammeln. Sollen die letzten Reste von Kohlendioxyd aus dem Gas entfernt werden, so läßt man es schließlich noch durch Calciumhydroxyd streichen, das sich entweder auf Hürden eines besonderen oder des eben erwähnten Reinigers befindet. Von den Reinigern aus gelangt dann das Gas in die Gasbehälter h, wo es aufbewahrt wird. Vor den Reinigern sind in der Regel noch Apparate, sogenannte Exhaustoren, eingeschaltet, um das Gas anzusaugen und einen größeren Druck in den Retorten, Kondensatoren etc. zu vermeiden. Auf diese sowie auf einige andere bei der Gewinnung des Leuchtgases verwendete Apparate kann hier nicht weiter eingegangen werden. In neuerer Zeit wird das Erhitzen der Steinkohlen in größeren Kammern (Kammeröfen) mit Hilfe von Generatorgas vorgenommen. Der Gasbehälter besteht: 1. aus dem Bassin i, ein großer zylindrischer Raum, in dem sich als Sperrflüssigkeit Wasser befindet, 2. der Trommel oder Glocke k aus Eisenblech, der eigentliche Behälter, der sich im Bassin auf und ab bewegen kann, 3. aus zwei Gasleitungsröhren und zwar die eine, m, für die Zufuhr; die andere, n, für die Ableitung des Gases an die Verbrauchsstellen.

Das Leuchtgas aus Steinkohlen besteht vorzugsweise aus: Methan, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Äthylen, aus den Dämpfen von kohlenstoffreichen Verbindungen, wie Benzol und Naphthalin, ferner aus geringen Mengen von Stickstoff aus der Luft. Seine Leuchtkraft wird besonders bedingt durch das Äthylen und andere kohlenstoffreiche Verbindungen. Wichtige Nebenprodukte der Steinkohlenleuchtgasfabrikation sind: die Koks, die Retortenkohle, das Gaswasser, welches auf Ammoniak und seine Verbindungen verarbeitet wird, der unansehnliche Teer, welcher die Rohmaterialien für die prächtigsten organischen Farbstoffe und wertvoller Heilstoffe enthält, endlich die Gasreinigungsmasse, aus welcher Schwefel und Cyanverbindungen gewonnen werden.

Gasuhr. Um die Menge des verbrauchten oder auch des fabrizierten Gases zu ermitteln, wendet man die Gasuhren oder Gasmesser an. Am häufigsten ist ein Gasmesser in Gebrauch, wie ihn Fig. 49 im Prinzip darstellt.

In einem zylinderförmigen Gefäße, welches bis zu der Linie WW mit Wasser gefüllt ist, bewegt sich eine in vier Kammern a, b, c, d eingeteilte Trommel, welche noch eine zylinderförmige Abteilung in der Mitte besitzt. Die Kammern a, b, c, d stehen einerseits durch die schlitzförmigen Öffnungen t, u, r, s mit dem Raume zwischen der Trommel und dem äußern Gehäuse in Verbindung, anderseits durch die ähnlichen Öffnungen m, n, o, p mit dem inneren Raume. Die Schlitze sind so angebracht, daß sich niemals diejenigen zwei, welche zu einer Kammer gehören, gleichzeitig außerhalb des Wassers befinden können. Jede Kammer überspannt deshalb von einer Öffnung bis zur andern mehr als einen Viertelkreis. Das Gas strömt durch ein in der Achse des Zylinders angebrachtes Rohr i, welches über dem Wasserspiegel mündet, in die innere Abteilung ein. Die Trommel dreht sich um eine Achse, deren Lager einerseits an der äußern Trommelwand, anderseits an diesem Eintrittsrohr befestigt ist. Das Gas tritt bei der abgebildeten Stellung der Trommel aus dem Rohr i durch den Schlitz n in die Abteilung b, und infolge des Druckes dreht sich die Trommel in der Richtung des Pfeiles, wobei das Wasser durch den Schlitz s ausfließt. Ist eine Drehung um 90⁰ vollendet, so taucht der Schlitz n in das Wasser und der Schlitz o tritt an die Stelle von n, das Gas tritt durch o in die Abteilung c usw. Das in der Abteilung d enthaltene Gas strömt in den Zwischenraum und aus diesem durch das Rohr y aus dem Gasmesser aus. Ist der Inhalt einer Abteilung bekannt, so läßt sich leicht an einem mit der Achse in Verbindung stehenden Räder- und Zählwerk die Anzahl der Umdrehungen und somit das Volumen des durchgegangenen Gases ermitteln. Die neueren Gasuhren besitzen zwar im Prinzip die eben angedeutete Einrichtung, in der Ausführung weichen sie aber insofern ab, als die Scheidewände der beweglichen Trommel eine schräge Stellung zur Achse haben, wodurch der Widerstand bei ihrer Bewegung durch das Wasser ein geringerer wird.

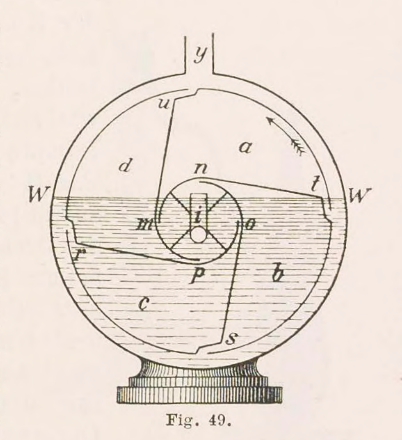
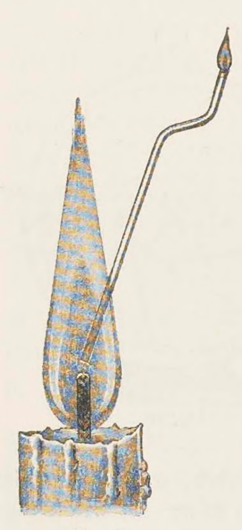


Fig. 49.

Flamme, Beleuchtung, Heizung.

Die gewöhnliche Verbrennung ist, wie schon erwähnt, eine Oxydation unter Licht- und Wärmeerscheinung. Die Elemente des verbrennenden Körpers verbinden sich mit dem Sauerstoff der Luft. Die Verbrennung wird unter Flammenbildung vor sich gehen, d. h. wird sich auf einen größeren Raum verbreiten, wenn der brennende Körper entweder schon an und für sich gasförmig ist oder wenn er vor der Verbrennung brennbare Gase entwickelt. Eine Flamme ist nämlich ein brennender oder glühender Gasstrom von verschiedenartiger Gestalt. Verbrennt ein fester Körper, ohne daß dabei brennbare Gase oder Dämpfe auftreten, so bildet sich keine Flamme, der Körper wird nur im Glühen erhalten. Koks verbrennt ohne Flamme; Holz, Steinkohlen, Fette verbrennen mit Flamme, weil sich dabei zuerst brennbare Gase und Dämpfe bilden. Beim Verbrennen einer Paraffin-, Stearin- oder Wachskerze findet zuerst gleichsam eine trockene Destillation des Brennmaterials statt. An jeder Kerzenflamme können wir vorzugsweise drei Teile unterscheiden, wie diese in Fig. 50 angedeutet sind. Der innere dunkle Kegel besteht aus unverbranntem Gas, das gleichsam durch trockene Destillation des vom Dochte aufgesaugten, geschmolzenen Brennmaterials (Stearin, Talg, Paraffin, Wachs) entstanden ist. Dieser dunkle Kegel ist von einem leuchtenden Mantel umgeben, darauf folgt dann eine äußere bläuliche Hülle, in welcher die Verbrennung eine vollständige ist, da der Sauerstoff von allen Seiten zutreten kann. Hält man eine bajonettförmige, an beiden Enden offene Glasröhre in den dunklen Kegel (sehr dicke Kerze, damit der Kegel einen größeren Durchmesser hat), so steigt das unverbrannte Gas darin auf und läßt sich am andern Ende entzünden.


Fig. 50.

Leuchten der Flamme. Das Leuchten einer Flamme wird hauptsächlich dadurch bedingt, daß darin feste Körperteilchen zum Glühen erhitzt werden. Bei den gewöhnlichen Flammen ist es fein verteilter, durch die hohe Temperatur aus seinen

Verbindungen ausgeschiedener Kohlenstoff, der zum Glühen erhitzt ist. Wird daher in eine solche Flamme, wie in eine Gas-, Kerzen- oder Petroleumflamme, ein kalter Gegenstand, etwa eine Porzellanschale, gehalten, so wird der glühende Kohlenstoff unter die Entzündungstemperatur abgekühlt, er kann infolgedessen nicht mehr verbrennen und schlägt sich als Ruß nieder. Wird dem verbrennenden Körper so viel Luft oder Sauerstoff hinzugeführt, daß sich kein Kohlenstoff ausscheiden kann, weil sofort Verbrennung desselben stattfindet, so wird kein Leuchten eintreten. Dies können wir beobachten an dem häufig für Gas benützten Bunsenbrenner (Fig. 51 und 52).

Durch das Rohr a, welches mit der Gasleitung verbunden ist, und den Ansatz b, in dem sich oben ein enger Schlitz oder

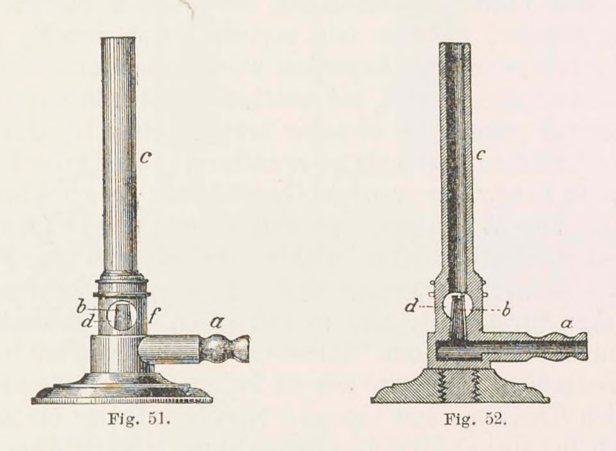


Fig. 51. Fig. 52.

feine Öffnungen befinden, gelangt das Gas in das vertikale Rohr c. In diesem mischt es sich mit der Luft, die durch die seitlichen Öffnungen d eintreten kann. Diese Öffnungen können durch die drehbare Hülse f beliebig geschlossen werden. Ist die Hülse f so gestellt, daß ihre Ausschnitte mit den Öffnungen d zusammenfallen, so kann die Luft einströmen, sich mit dem Gas mischen, und die Flamme brennt dann bläulich ohne zu leuchten; sind dagegen die Öffnungen d durch die Hülse verdeckt, so wird in der Flamme aus dem stark erhitzten Gas Kohlenstoff als solcher sich ausscheiden, zum Glühen gelangen und die Flamme leuchtend machen. An der leuchtenden Bunsenflamme können wir in ähnlicher Weise wie an einer Kerzenflamme drei Teile unterscheiden; an der nichtleuchtenden dagegen unter gewöhnlichen Umständen

nur zwei, weil der mittlere Teil verschwindet. In dem innern dunklen Teil einer Flamme ist die Temperatur sehr niedrig. Halten wir ein Messingdrahtnetz horizontal in den untern Teil einer nichtleuchtenden Bunsenflamme, so sehen wir im Innern eine nichtglühende Scheibe, welche von einem glühenden Ring umgeben ist. Nicht einmal das Köpfchen eines schwedischen Zündhölzchens kommt in diesem Raum zur Entzündung, wohl aber der weiter außen liegende Holzteil. In der nichtleuchtenden Flamme ist die höchste Temperatur in dem zweiten Drittel von der Basis weg im Innern des äußern Mantels. Der äußere Teil einer Flamme wirkt vorzugsweise oxydierend, während der mittlere bei leuchtenden Flammen und der innere bei leuchtenden und nichtleuchtenden reduzierend wirken.

Bei den bisher beschriebenen leuchtenden Flammen wird der feste Körper, nämlich fein verteilter Kohlenstoff, von der Flamme selbst geliefert. Außerdem werden aber zur Beleuchtung auch Flammen angewendet, bei welchen man den lichtspendenden festen Körper eigens in dieselbe bringt. Hier ist das Drummondsche Kalklicht nochmals zu erwähnen. Dann gehört hierher das jetzt so häufig angewendete Gasglühlicht, welches besonders von Auer von Welsbach vervollkommnet wurde (daher auch Auersches Glühlicht). Durch eine nichtleuchtende Flamme, meistens Leuchtgasflamme, werden feste Körper, die sich in dem sogenannten Strumpf, einem zylindrischen oder konischen Gewebemantel, befinden, zum Glühen erhitzt, die dann ein lebhaftes Licht ausstrahlen. Als feste Körper befinden sich in dem Strumpf namentlich Thorium- und Ceroxyd (Oxyde seltener Metalle).

Auch bei der elektrischen Beleuchtung werden feste Körper durch den elektrischen Strom zum Glühen erhitzt: in den Glühlampen Kohlen-, Tantal-, Wolframfäden etc. etc., die in einem luftleeren Gefäß eingeschlossen sind, in den Bogenlampen die Enden von Kohlenstiften, welche einen bestimmten Abstand voneinander haben.

Da bei der Verbrennung zwei Körper sich miteinander vereinigen, so kann der eine im andern verbrennen. Wie daher Leuchtgas in Luft oder Sauerstoff verbrennt, so werden auch letztere im Leuchtgas verbrennen; es kommt nur darauf an, welcher Stoff momentan im Überschuß vorhanden ist. Man kann dies am einfachsten in nachstehender Weise (Fig. 53) zeigen:

Der etwa 5 cm weite Glaszylinder L ist mit einer Messingkappe und mit einem verschiebbaren Messingplättchen c versehen: Man läßt bei geschlossenem Schieber c zuerst Leuchtgas durch a

einströmen, bis die Luft ausgetrieben ist, und zündet dann das bei b austretende Gas an. Die beiden Glasröhren a und b befinden sich in einem Kork, der das andere Ende des Zylinders verschließt. Das Rohr b darf nicht zu eng sein. Wird nun bei c geöffnet, so wird infolge des Zuges die Flamme von b in die Höhe steigen und am andern Ende des Rohres erscheinen. Es verbrennt aber jetzt nach dem Sprachgebrauch die durch b einströmende Luft bezw. der Sauerstoff in dem Leuchtgas, während

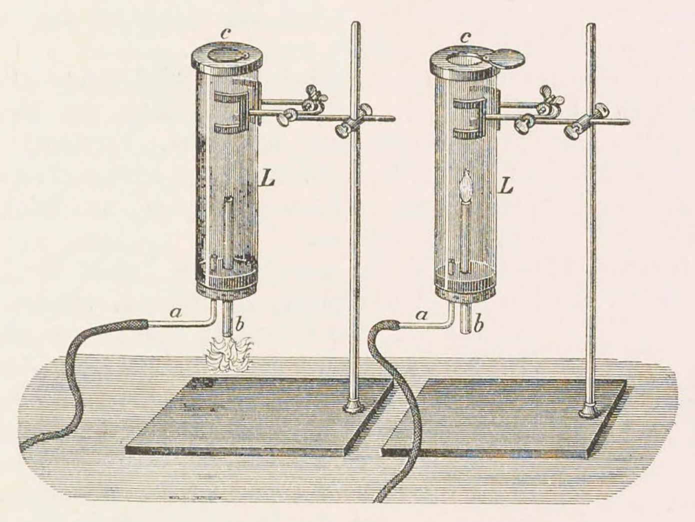


Fig. 53.

der Überschuß des letzteren nach dem Entzünden bei c in der Luft verbrennt; also verbrennt sowohl Luft in Leuchtgas wie auch Leuchtgas in der Luft.

Verbrennungstemperatur. Die nichtleuchtende Flamme des Bunsenbrenners besitzt eine höhere Temperatur als wie die leuchtende; es ist daher eine hohe Verbrennungstemperatur nicht bedingt durch das Leuchten der Flamme. Die Temperatur derselben hängt vor allem ab von der Art des verbrennenden Körpers, von der Menge und der Temperatur der zugeführten Luft und endlich von der Quantität des in der Zeiteinheit verbrennenden Körpers. Wie schon erwähnt, besitzt die Wasserstoffflamme eine der höchsten Temperaturen. Beim Verbrennen von Koks werden höhere Temperaturen erzeugt, als wenn Holz verbrennt. Zur Erzielung hoher Temperaturen ist von besonderer Bedeutung,

daß die Brennmaterialien möglichst trocken sind, weil sonst der Wasserdampf wegen seiner hohen spezifischen Wärme viel Wärme verbraucht. Ist die Luftzufuhr zu gering oder zu groß, so ist die Temperatur eine niedrigere als bei richtiger Luftzufuhr. Im ersteren Falle wird die Verbrennung keine vollkommene sein, im letzteren Falle muß der Luftüberschuß mit erwärmt werden, weshalb Wärme verloren geht.

Viel höher wie bei Anwendung von Luft wird die Temperatur beim Verbrennen in Sauerstoff sein, weil dann die Verbrennung viel rascher stattfindet und kein Stickstoff vorhanden ist, welcher mit erwärmt werden muß.

Die Temperatur bei einer Verbrennung wird ferner erhöht, wenn man statt Luft von gewöhnlicher solche von höherer Temperatur, also vorgewärmte Luft, anwendet. Es findet dann gleichfalls die Verbrennung lebhafter statt und wird nicht so viel von der Verbrennungswärme verbraucht, um Luft und Stickstoff auf höhere Temperatur zu bringen.

Gebläse, Lötrohr. Um im gewöhnlichen Leben die Temperatur durch lebhaftere Verbrennung zu erhöhen, wendet man Gebläse an. Der Chemiker benützt für gleiche Zwecke zu Versuchen im kleinen das Lötrohr, mit dem er Luft in die Flamme bläst. Dasselbe besteht (Fig. 54) aus einem messingenen Rohr a b, welches am Ende a mit einem Mundstück von Horn versehen ist; c d ist die Windlade, an welcher seitlich das Rohr f g, das in eine feine Öffnung ausmündet, befestigt ist. An dieser Öffnung kann noch die Platinspitze h angebracht sein, die aber für die gewöhnlichen Zwecke nicht nötig ist. Bläst man mit dem Lötrohr in eine Weingeist-, Kerzen- oder leuchtende Bunsenflamme, so erhält man die Lötrohrflamme, die je nach Menge der eingeblasenen Luft und Stellung der Lötrohrspitze oxydierend oder reduzierend sein kann. Hält man die Lötrohrspitze außerhalb der Flamme und bläst mäßig, so daß die Lötrohrflamme einen leuchtenden Kegel enthält, so wird sie namentlich in diesem letzteren reduzierend sein, dagegen oxydierend, wenn die Lötrohrspitze in die Flamme gehalten und kräftig geblasen wird, so daß die Lötrohrflamme keinen leuchtenden Teil mehr enthält.

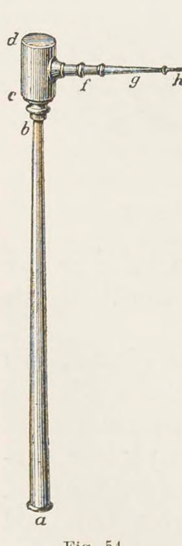


Fig. 54.

Heizung. Bei einer gewöhnlichen Feuerungsanlage liegt das Brennmaterial auf dem sogenannten Rost, der aus eisernen Stäben mit bestimmtem Abstand voneinander besteht. Die Luft tritt von unten durch die Schlitze zu dem Brennmaterial. Die Flamme und die Verbrennungsgase geben dann einen Teil ihrer Wärme an den zu erhitzenden Körper ab. Die Gase entweichen aber mit noch ziemlich hoher Temperatur aus dem Heizraum in den Schornstein. Um die Wärme, welche in diesen abziehenden Verbrennungsgasen enthalten und welche sehr bedeutend ist, nicht verloren gehen zu lassen, kann in verschiedener Weise, je nach der Feuerungsanlage, verfahren werden. Es können z. B. diese abziehenden Gase zum Abdampfen von Flüssigkeiten, zum Vorwärmen von Wasser etc. etc. benützt werden. Von besonderer Bedeutung ist aber bei Anlagen, in welchen hohe Temperaturen erzeugt werden sollen und bei welchen gasförmige Heizmaterialien verwendet werden, ihre Benützung zum Vorwärmen der Verbrennungsluft. Es wird dies auf zwei verschiedenen Wegen erreicht. 1. Die Verbrennungsgase werden aus dem Heizraum durch Kanäle geleitet, so daß sie ihre Wärme an die Wandungen derselben abgeben, und in danebenliegenden Kanälen strömt die Verbrennungsluft in entgegengesetzter Richtung in den Verbrennungsraum. Auf diese Weise wird die Luft durch die heißen Kanalwandungen auf höhere Temperatur erwärmt — Rekuperatoren. 2. Man leitet die Verbrennungsgase in gemauerte Kammern, die mit feuerfesten Steinen gitterförmig ausgestellt sind. Dabei geben sie ihre Wärme an die Steine ab, erhitzen sie auf höhere Temperatur. Nach einiger Zeit leitet man dann die Verbrennungsgase durch eine zweite solche Kammer, während man durch die heiße erste die Verbrennungsluft in umgekehrter Richtung zum Verbrennungsraum leitet. Die Luft wird dabei auf höhere Temperatur erhitzt, indem sie die Wärme der Steine aufnimmt, die Steine werden sich abkühlen. Nach einiger Zeit muß die Luft durch die zweite Kammer, die Verbrennungsgase dagegen müssen wieder durch die erste Kammer strömen etc. etc. — Siemens Regeneratoren. Auf diese Weise wird die Wärme der abziehenden Verbrennungsgase nützlich gemacht.

Während die Temperatur, die bei der Verbrennung einer bestimmten Menge eines Brennmaterials entsteht, sehr verschieden sein kann, ist die absolute Wärmemenge, welche dabei auftritt, immer dieselbe. Bekanntlich werden Wärmemengen mittels der

Wärmeeinheit oder Kalorie gemessen. Beim Verbrennen von je 1 kg

reinem Kohlenstoff (aus Holzkohle) zu CO_2	werden	8 140	Kal.
„ „ „ „ „ CO	„	2 440	„
Kohlenoxyd zu CO_2	„	2 440	„
Wasserstoff zu flüssigem Wasser	„	34 200	„
„ „ Wasserdampf	„	28 800	„

Koks, je nach der Zusammensetzung, 7000—7500, Steinkohlen 6000—8000, Braunkohlen 3000—5500, Torf 2500—4000, Holz (wasserfrei), wenn der Wasserstoff zu flüssigem Wasser verbrennt, 4800 Kal. erzeugt.

Cyan. Der Kohlenstoff bildet mit dem Stickstoff die Atomgruppe —C≡N, welche man Cyan nennt und der man auch ein eigenes Symbol, Cy, gegeben hat. Diese Gruppe verhält sich ähnlich wie Chlor und liefert auch ähnliche Verbindungen. Sind zwei solche Gruppen miteinander verbunden, so entsteht das gasförmige Cyan. Die Cyanverbindungen werden in der organischen Chemie (Teil II) genauer besprochen werden.

Schwefelkohlenstoff, Kohlendisulfid, CS_2. Wird Schwefeldampf über glühende Kohlen geleitet, so verbrennt der Kohlenstoff ganz ähnlich wie in der Luft, statt CO_2 entsteht CS_2. Leitet man das Verbrennungsprodukt durch Kühlapparate, so verdichtet sich der Schwefelkohlenstoff.

Er ist eine farblose, stark lichtbrechende, giftige Flüssigkeit. Im reinen Zustand besitzt er einen nicht unangenehmen Geruch. Meistens ist er durch geringe Mengen anderer Verbindungen verunreinigt, die ihm einen sehr unangenehmen Geruch verleihen. Sein spezifisches Gewicht ist 1,29, er siedet bei 46° und verdunstet sehr rasch auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Er ist mit blauer Flamme brennbar und liefert dabei Schwefel- und Kohlendioxyd. Sein Dampf, mit Luft gemischt, gibt ein explosives Gemenge. In Wasser ist er unlöslich. Schwefelkohlenstoff ist besonders dadurch ausgezeichnet, daß er Jod, Schwefel, Phosphor, Fette und fette Öle auflöst; daher wird er benützt, um verschiedene Öle aus Pflanzensamen zu gewinnen und zum Entfetten der Knochen. Ferner verwendet man ihn zum Vulkanisieren des Kautschuks und seiner Giftigkeit wegen zum Vertilgen der Reblaus.

Aufgaben.

1. Wie viele Liter CO_2, unter normalen Bedingungen gemessen, entstehen beim Verbrennen von 1 kg Koks, welche 91% Kohlenstoff enthält? Wie viele Liter Luft, gleichfalls bei normalen Bedingungen, sind dazu nötig?

2. 10 l CO_2 von 0° und 760 mm Druck werden mittels glühender Kohlen in Kohlenoxyd übergeführt. Wie viele Liter CO entstehen dabei und wie viel Gramm Kohlenstoff werden verbraucht?

3. Es sollen 20 l CO_2 von 20° und unter 710 mm Druck aus Calciumkarbonat und Salzsäure dargestellt werden. Wie viel Karbonat und wie viel 20prozentige Salzsäure sind dazu erforderlich?

4. Wie viele Liter Luft sind nötig, um 1 kg CO zu verbrennen, wenn Temperatur und Druck nicht zu berücksichtigen sind?

5. Wie läßt sich der Vorgang beim Verbrennen von Methan in einer Gleichung ausdrücken und wie viele Gramm Wasser und Kohlendioxyd entstehen, wenn 10 l Methan von 0° und unter 760 mm Druck verbrannt werden?

6. Wie viel essigsaures Natrium ist erforderlich, um 50 l Methan unter normalen Bedingungen zu erhalten?

7. Wie viele Gramm Acetylen erhält man aus 100 g reinem Calciumkarbid? Welches Volumen nimmt dasselbe unter normalen Bedingungen ein?

Silicium oder **Kiesel.** Si^{IV}, (28,3) 28.

Vorkommen. Das Silicium kommt nur in Verbindungen vor, aber sehr verbreitet und in großen Mengen. Es ist nach dem Sauerstoff jenes Element, welches in der größten Menge in der Natur auftritt. Besonders kommt es mit Sauerstoff verbunden als Kieselsäureanhydrid und in den kieselsauren Salzen vor.

Darstellung. Man erhält das Silicium, allerdings nicht ganz rein, wenn man fein gepulvertes Kieselsäureanhydrid mit Magnesiumpulver innig mischt und dann das Gemisch erhitzt, wobei das Magnesium den Sauerstoff entzieht:

$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO.$$

Die erhaltene Masse wird mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, wobei das entstandene Silicium zurückbleibt, während sich das Magnesiumoxyd auflöst. Im großen wird es durch Reduktion des Siliciumdioxyds mit Calciumcarbid im elektrischen Ofen gewonnen.

Eigenschaften. Das Silicium bildet ein schwarzbraunes, amorphes Pulver. Wird es in einem verschlossenen Tiegel mit Zink erhitzt, bis letzteres geschmolzen ist, so löst es sich darin auf und scheidet sich beim Erkalten in Kristallen aus. Nach dem Erkalten kann das Zink mit Salzsäure aufgelöst werden, während das Silicium in stahlblau gefärbten Nadeln oder grauschwarzen Blättchen zurückbleibt. Wird das amorphe Silicium für sich an der Luft erhitzt, so verbrennt es zu Siliciumdioxyd. Es verbindet sich auch mit anderen Elementen direkt, wie mit Chlor, dann mit einigen Metallen, besonders mit Eisen.

Verbindungen des Siliciums.

Die wichtigste Verbindung des Siliciums ist das **Siliciumdioxyd** oder **Kieselsäureanhydrid,** SiO_2. Diese Verbindung wie auch ein Hydrat derselben, die **Kieselsäure,** H_2SiO_3, entsprechen den analog zusammengesetzten Verbindungen des Kohlenstoffs. Das Kieselsäureanhydrid kommt in großen Mengen in der Natur vor; es bildet eine wichtige Mineralart, die man als Quarz bezeichnet. Derselbe kristallisiert hexagonal, meistens in Prismen mit zwei aufgesetzten Rhomboedern. Sind die beiden Rhomboeder gleichmäßig ausgebildet, so erscheinen sie als sechsseitige Pyramide (Fig. 55, vergl. ferner Fig. 84 und 85). Er ist wasserhell oder verschieden gefärbt, durchsichtig bis undurchsichtig, besitzt Glasglanz und sehr häufig Fettglanz. H = 7; spezifisches Gewicht 2,6. Er ist unlöslich in Wasser und Säuren mit Ausnahme der Flußsäure, auch fast unlöslich in Kalilauge. Man unterscheidet zahlreiche Varietäten:

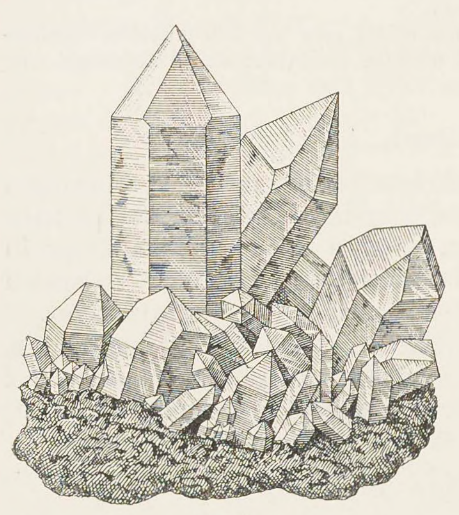


Fig. 55.

a) **Kristallisierter** und **kristallinischer Quarz.**

1. Bergkristall ist wasserheller Quarz (Fig. 55). Abgerundet als Geröll, besonders im Rhein, heißt er Rheinkiesel, bräunlich bis schwarz gefärbt: Rauchquarz (Rauchtopas), violett gefärbt: Amethyst.

2. Gemeiner Quarz ist verschieden gefärbt, durchscheinend bis undurchsichtig, fettglänzend. Hierher gehört der gewöhnliche Kieselstein, der Quarzfels. Ist er milchweiß, so heißt er Milchquarz, wenn rötlich: Rosenquarz. Mit faserigen Mineralien, wie mit Strahlstein durchwachsen, bildet er das Katzenauge, mit einem braunen faserigen Mineral das Tigerauge. Die Sandsteine bestehen aus Quarzkörnchen, die durch irgend eine Substanz verkittet sind.

3. *Eisenkiesel*, durch Eisenoxyd oder -hydroxyd rot oder rotbraun gefärbter Quarz.

b) **Dichter Quarz.**

1. *Jaspis, matt, undurchsichtig*, muschligen Bruch, gelb bis braunrot gefärbt.

2. *Hornstein* (*Holzstein*), grau, braun. 3. *Kieselschiefer*, durch beigemengte Kohle dunkel bis schwarz von Farbe, geschichtet (Lydit, lydischer Stein). 4. *Feuerstein* oder Flint, flachmuschligen Bruch, grau bis schwarz.	*Schwach glänzend, kantendurchscheinend.*

5. *Chalcedon, halbdurchsichtig bis durchscheinend*, splittrigen Bruch, bläulich oder grau von Farbe; der rötlich bis rot gefärbte heißt *Carneol*, der apfelgrüne *Chrysopras*, der dunkelgrüne mit braunen Flecken *Heliotrop*.

Schichtenweis verwachsene Gemenge von Jaspis, Chalcedon und Amethyst bilden den mannigfaltig gefärbten und gezeichneten *Achat*. Hierher gehört auch der *Onyx*, schwarz und weiß, und der *Sardonyx*, rot und weiß geschichtet. Jaspis, Hornstein, Flint und Achat kommen oft als kugelige oder knollige Massen in Gesteinen eingeschlossen vor.

Der Quarz tritt nicht nur als Mineral auf, sondern bildet auch für sich eine Felsart (den Quarzfels oder Quarzit); mit anderen Mineralien verwachsen bildet er gemengte Gesteine, wie den Granit, Gneiß etc. Bergkristall, Amethyst, Achat, Chalcedon und seine Abarten werden als Schmucksteine verwendet. Der Quarz dient als Sandstein und Sand im Bauwesen, ferner werden zerkleinerte Quarzstücke oder reiner Quarzsand in der Glas- und Porzellanfabrikation verwendet. Geschmolzener Bergkristall dient als Quarzglas zur Herstellung von Gefäßen und Geräten für chemische und physikalische Zwecke.

Außer dem Kieselsäureanhydrid kommt auch Kieselsäure in der Natur vor, allerdings nicht von der Formel H_2SiO_3, sondern von verschiedener Zusammensetzung. Diese Säuren sind aus der gewöhnlichen durch Zusammentreten mehrerer Moleküle und teilweisem Austritt von Wasserstoff und Sauerstoff (als Wasser) entstanden. Sie bilden als Mineralart den

Opal. Derselbe ist jederzeit amorph, kommt häufig in knolligen, traubigen und nierenförmigen Massen vor, ist farblos und verschieden gefärbt, namentlich gelblich bis rötlich, matt bis wachs- oder fettglänzend, durchsichtig bis undurchsichtig.

H = 5,5—6,5; spezifisches Gewicht 1,9—2,3. Erhitzt, gibt er Wasser ab. Gegen Wasser und Säuren verhält er sich wie Quarz, dagegen wird er von kochender Kalilauge gelöst. Von dem Opal unterscheidet man gleichfalls verschiedene Varietäten. Besonders wichtig ist der edle Opal, der in verschiedenen Farben spielt. Ist der Opal wasserhell und glasglänzend, so heißt er Glasopal (Hyalith).

Kieselsäure kommt auch aufgelöst im Wasser vor, besonders in heißen Quellen Islands und Nordamerikas. Daraus abgeschieden, bildet sie tropfsteinähnliche Massen und heißt Kieselsinter. Ferner bildet sie die Panzer der Kieselalgen. Diese Panzer haben sich an manchen Orten in größerer Menge angesammelt und bilden die Kieselgur (Infusorienerde), Trippel, Polierschiefer etc.

Edler Opal ist ein geschätzter Edelstein, außerdem findet der Opal ähnliche Verwendung wie Quarz; Trippel und Polierschiefer dienen als Schleif- und Poliermaterial, Kieselgur als schlechter Wärmeleiter, als Isoliermittel und Verpackungsmaterial.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Kieselsäure auch in den Halmen der Gräser und Getreidearten vorkommt.

Wird Quarz oder Opal mit einer entsprechenden Menge von Kaliumkarbonat zusammengeschmolzen, so entweicht Kohlendioxyd und man erhält kieselsaures Kalium:

$$SiO_2 + K_2CO_3 = K_2SiO_3 + CO_2.$$

Wird die geschmolzene Masse in Wasser gelöst und die nicht zu verdünnte Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die freie Kieselsäure als eine schleimige, gelatinöse Masse aus. Ist die Lösung zu verdünnt, so bleibt alle Kieselsäure in Auflösung. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur hat die Säure annähernd die Formel H_2SiO_3 und bildet ein lockeres, weißes Pulver. Beim Erhitzen auf 100^0 verliert sie Wasser und beim starken Erhitzen geht sie in das Anhydrid über. Dadurch wird sie völlig unlöslich in Wasser und Säuren mit Ausnahme der Flußsäure. Mit Flußsäure zusammengebracht, entstehen, wie schon erwähnt, Wasser und gasförmiges Fluorsilicium. In der Auflösung von Kaliumhydroxyd ist die Kieselsäure beim Erhitzen löslich. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr schwache Säure, wird schon durch Kohlensäure ausgetrieben; bei hoher Temperatur dagegen ist sie wegen der Nichtflüchtigkeit des Kieselsäureanhydrids eine der stärksten Säuren. Die kieselsauren Salze nennt man auch Silikate.

Außer von der Säure H_2SiO_3, die auch Metakieselsäure heißt, leiten sich von der Säure H_4SiO_4 (Orthokieselsäure), welche aber für sich nicht bekannt ist, Salze ab. Ferner leiten sich noch von einer Reihe sogenannter wasserärmerer Kieselsäuren, welche durch Zusammentreten von zwei oder mehreren Molekülen der Meta- oder Orthosäure unter teilweisem Austritt des Wasser- und Sauerstoffs (als Wasser) entstehen, Silikate ab, z. B.:

$$3\,H_2SiO_3 - H_2O = H_4Si_3O_8.$$

Von dieser Säure leiten sich die Feldspate ab.

$$2\,H_4SiO_4 - H_2O = H_6Si_2O_7,$$

Kieselsäure, welche dem Ton zu Grunde liegt.

Von den einfachen Silikaten sind nur die der Alkalien in Wasser löslich, die der andern Metalle sind unlöslich. Viele kieselsauren Salze, besonders Doppelsalze, werden auch von Säuren nicht verändert.

Wird irgend ein Silikat oder Quarz mit Phosphorsalz am Öhr des Platindrahtes zusammengeschmolzen, so löst sich das Kieselsäureanhydrid, welches angewendet oder aus dem Salz abgeschieden wurde, nicht auf, sondern es schwimmt gleichsam als Wolke in der entstandenen wasserklaren Perle, es entsteht ein sogenanntes Kieselskelett. Dieses Verhalten kann zum Nachweis der Silikate und des Quarzes benützt werden.

Siliciumkohlenstoff (Carborundum), SiC. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man ein inniges Gemisch von fein gepulvertem Quarz und Kohle im elektrischen Ofen (s. Aluminium) stark erhitzt. Sie bildet meist grüngraue, glänzende Kristalle, ist durch große Härte ausgezeichnet und wird als Schleifmittel benützt. Bei der Herstellung des Siliciumkohlenstoffs erhält man, besonders bei sehr hoher Temperatur, nebenbei künstlichen Graphit. Es zersetzt sich dann ein Teil des Siliciumkohlenstoffs, indem Silicium heraussublimiert und Kohlenstoff in Form von Graphit zurückbleibt.

Fluorsilicium, SiF_4, entsteht, wie schon erwähnt, bei der Einwirkung von Flußsäure auf Kieselsäureanhydrid oder Silikate. Es bildet ein farbloses, an der Luft weiße Dämpfe lieferndes Gas (s. Flußsäure).

Mineralogie.

Einleitung.

Mineral und **Gestein.** Unter einem Mineral verstehen wir einen unorganischen, festen oder flüssigen Naturkörper, der durch seine Masse hindurch gleichartig ist. Feldspat, Glimmer sind Mineralien, sie sind durch ihre ganze Masse gleichartig. Tritt ein Mineral in größeren Mengen auf, so daß es einen wesentlichen Bestandteil der Erdrinde bildet, so nennt man es auch eine Gesteins- oder Felsart oder ein Gestein (einfaches Gestein). Gips ist sowohl Mineral als Gestein, Diamant dagegen nur Mineral. Oft sind mehrere Mineralien innig miteinander verwachsen, wodurch gleichfalls Gesteine (gemengte Gesteine) entstehen, die nicht mehr durch ihre ganze Masse gleichartig sind. Verwachsen z. B. Quarz, Feldspat und Glimmer miteinander, so entsteht ein Gestein, das als Granit bezeichnet wird.

Mineralogie, Petrographie und **Geologie.** Die Lehre von den Mineralien heißt Mineralogie, jene von den Gesteinen Gesteinslehre oder Petrographie, im weiteren Sinne auch Geognosie genannt. Die Geologie ist die Entwicklungsgeschichte der Erde, d. h. die Lehre von der Entstehung derselben und von den Veränderungen, welche sie im Laufe der Zeit erfahren hat und noch erfährt.

Die Mineralogie zerfällt 1. in die allgemeine Mineralogie oder Kennzeichenlehre, 2. in die spezielle Mineralogie.

I. Allgemeine Mineralogie.

Dieselbe macht uns mit jenen allgemeinen Eigenschaften der Mineralien, welche zu ihrer Beschreibung und Unterscheidung von Wichtigkeit sind, bekannt. Diese Eigenschaften sind entweder physikalische oder chemische.

A. Von den physikalischen Eigenschaften.

I. Form der Mineralien.

Die Eigenschaften, welche sich auf die Form der Mineralien beziehen, bezeichnet man auch als die morphologischen.

Die Mineralien zeigen entweder keine charakteristische Form und nach verschiedenen Richtungen keine physikalischen Unterschiede: es sind ihre Moleküle regellos aneinander gelagert; oder sie sind ausgezeichnet durch eine regelmäßige Gestalt, weisen dann auch im allgemeinen nach verschiedenen Richtungen physikalische Unterschiede auf: ihre Moleküle sind nach bestimmten Gesetzen zusammengefügt.

Im ersteren Fall nennt man das Mineral amorph oder gestaltlos (Opal), im letzteren kristallisiert (Bergkristall). Die einzelnen Individuen werden dann Kristalle genannt. Ein Mineral bildet einen Kristall, wenn es von ebenen Flächen gesetzmäßig begrenzt wird. In der Chemie wurde erwähnt, daß auch künstlich dargestellte Körper, die keine Mineralien sind, in Kristallen erhalten werden können und daß man die Bildung derselben als Kristallisation bezeichnet. Letztere kann auf verschiedene Weise stattfinden, vornehmlich aber:

1. beim Übergang eines gasförmigen Körpers in den festen Zustand, z. B. Jod;
2. beim Erstarren geschmolzener Körper, wie Schwefel;
3. wenn sich feste Körper aus Lösungen in Wasser, Weingeist etc. abscheiden, indem das Lösungsmittel verdunstet oder die Lösung sich abkühlt, wie Glaubersalz, Kupfervitriol aus wässeriger Lösung.

Auch die kristallisierten Mineralien haben sich in ähnlicher Weise gebildet, so Salmiakkristalle in den Kratern von Vulkanen durch Verdichtung; aus der flüssig geschmolzenen Lava bilden sich durch Erstarren verschiedene, kristallisierte Mineralien, wie Augit, Feldspate; Gipsspat bildet sich durch Abscheidung des Gipses aus wässeriger Lösung.

Die Lehre von den Kristallen nennt man Kristallographie.

Kristallographie.

Jeder Kristall ist begrenzt von Flächen, Kanten und Ecken, es sind dies seine Begrenzungsstücke. Als Flächen treten Drei-, Vier- und Vielecke (Fünf-, Sechs-, Acht- und Zwölfecke) auf. Durchschneiden sich zwei Kristallflächen, so entsteht eine Kante, treffen drei oder mehrere Flächen in einem Punkt zusammen, ein Eck.

Kommen an einem Kristall nur gleiche Flächen vor, so nennt man ihn einen einfachen; treten dagegen verschiedene

Flächen auf, so ist er ein zusammengesetzter Kristall oder eine Kristallkombination.

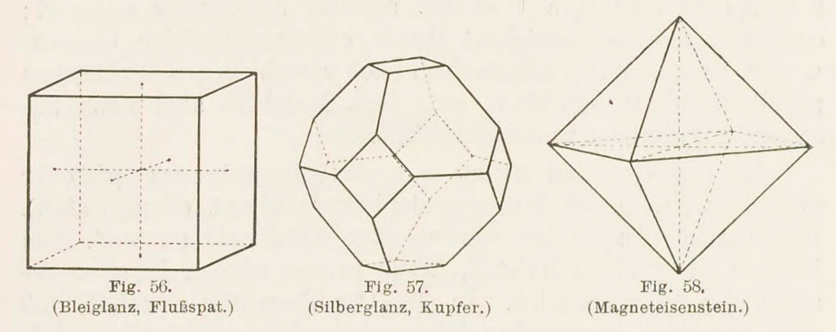


Fig. 56. (Bleiglanz, Flußspat.) Fig. 57. (Silberglanz, Kupfer.) Fig. 58. (Magneteisenstein.)

Fig. 56 stellt den Würfel dar, an dem nur gleiche Flächen vorkommen, gleiche Quadrate; Fig. 58 den Achtflächner oder das Oktaeder, an welchem gleichfalls nur gleiche Dreiecke auftreten; beide sind daher einfache Kristallformen. Die Fig. 57 dagegen stellt eine Kristallform dar, an der verschiedene Flächen auftreten, Quadrate und Sechsecke; es ist daher eine zusammengesetzte Kristallform oder eine Kristallkombination.

Dieselbe ist dadurch entstanden, daß die beiden vorigen Kristalle miteinander in Verbindung traten, sich kombinierten. Die Flächen des Würfels schneiden dabei die Ecken des Okta-

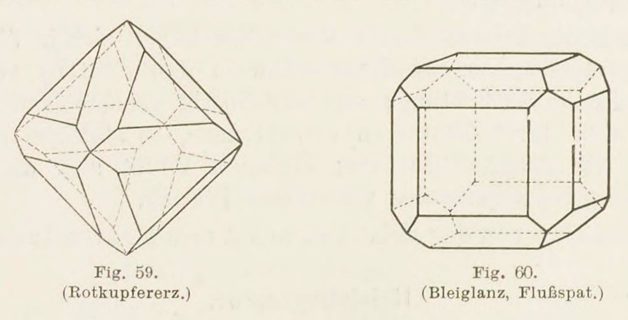


Fig. 59. (Rotkupfererz.) Fig. 60. (Bleiglanz, Flußspat.)

eders weg oder stumpfen sie ab. Die Bildung solcher Kombinationen von zwei oder mehreren Kristallen findet sehr häufig statt. Bei diesem Vorgang werden die Ecken und Kanten der einfachen Kristallformen in verschiedener Weise verändert. Tritt eine Fläche an die Stelle eines Eckes oder einer Kante, so nennt man dies eine Abstumpfung, treten an die Stelle einer Kante oder eines Eckes zwei Flächen, eine Zuschärfung, und wird ein Eck durch ein anderes stumpferes ersetzt, eine Zuspitzung.

In der Kristallform der Fig. 59 sind die Oktaederkanten abgestumpft, in jener der Fig. 60 die Würfelkanten; in Fig. 61 sind die Oktaederdecken zugeschärft und in Fig. 62 die Würfelecken zugespitzt.

Wenn wir an einer Kristallkombination die gleichen Flächen erweitert denken, bis sie sich durchschneiden, so gelangen wir zu der betreffenden einfachen Kristallform.

Gedachte Linien, welche gleiche gegenüberliegende Begrenzungsstücke eines Kristalls verbinden und die sich in einem

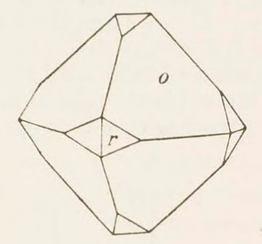


Fig. 61.
(Schwefelkies, Kobaltglanz.)

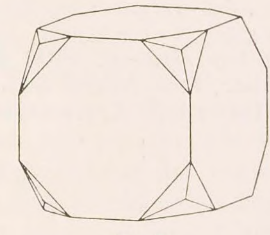


Fig. 62.
(Flußspat.)

Punkt (Mittelpunkt) schneiden, nennt man *Achsen*. In Fig. 56 verbinden die Achsen die Mittelpunkte der gegenüberliegenden Flächen des Würfels, in Fig. 58 die gegenüberliegenden Ecken des Oktaeders. Drei oder vier zusammengehörende Achsen bilden das *Achsenkreuz* eines Kristalls. Bei der Bestimmung des letzteren wird das Achsenkreuz mit drei Achsen so aufgestellt, daß eine Achse vertikal steht (Vertikal- oder Hauptachse), eine zweite von rechts nach links und die dritte von vorn nach rückwärts geht (letztere Achsen werden auch Nebenachsen genannt, wenn sie sich von der vertikal gestellten Achse der Länge nach unterscheiden).

Kristallsysteme. Je nach Anzahl, gegenseitiger Lage und relativer Länge der Achsen werden alle Kristalle in sechs Systeme eingereiht:

I. Das *reguläre* oder *tesserale System*. Drei gleich lange, unter rechten Winkeln sich durchschneidende Achsen.

II. Das *quadratische System*. Ebenfalls drei senkrecht aufeinander stehende Achsen, von denen aber eine länger oder kürzer ist als die beiden andern, unter sich gleichen.

III. Das *hexagonale System*. Vier Achsen, von denen drei gleich lange in einer Ebene liegen und sich unter 60° schneiden, die vierte ist länger oder kürzer und steht senkrecht auf der Ebene der drei ersten.

IV. Das rhombische System. Drei ungleiche Achsen, die senkrecht aufeinander stehen.

V. Das monokline System. Drei ungleich lange Achsen. Zwei davon schneiden sich unter einem schiefen Winkel, die dritte steht aber auf den beiden ersten senkrecht.

VI. Das trikline System. Drei ungleiche Achsen, welche sämtlich sich unter schiefen Winkeln schneiden.

Für die Einteilung der Kristallformen ist ferner ihr mehr oder weniger symmetrischer Bau von Bedeutung, doch kann, dem Zweck dieses Lehrbuches entsprechend, nicht weiter darauf eingegangen werden. Es möge nur erwähnt sein, daß wir durch den Mittelpunkt verschiedener Kristallformen eine Fläche so gelegt denken können, daß die eine Hälfte des Kristalls als Spiegelbild der andern erscheint, wobei die angenommene Fläche als Spiegelebene gedacht wird. Beide Hälften sind dann symmetrisch gebaut, die angenommene Fläche heißt Symmetrieebene. Wird in dem Oktaeder Fig. 58

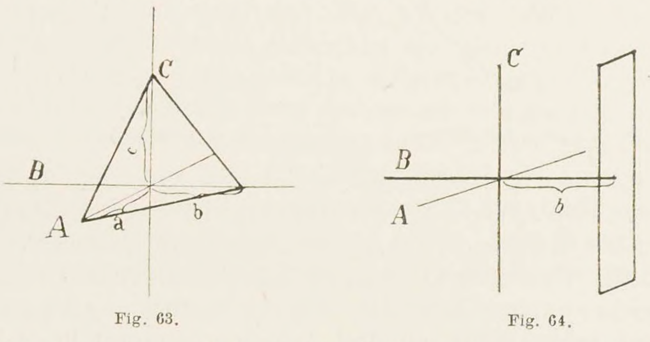


Fig. 63. Fig. 64.

eine Fläche durch die vertikale und durch die von vorn nach rückwärts gerichtete Achse gelegt, so ist dies eine Symmetrieebene, die rechte und linke Hälfte des Oktaeders, die dadurch entstehen, sind symmetrisch, die eine erscheint als Spiegelbild der anderen. Solche Symmetrieebenen gibt es im regulären System im ganzen 9, wovon 3 Hauptsymmetrieebenen durch je zwei Achsen bestimmt sind. Im quadratischen System sind 5, im hexagonalen 7, im rhrombischen 3, im monoklinen ist 1 und im triklinen keine Symmetrieebene möglich.

Die Lage einer Kristallfläche ist bestimmt, wenn wir die Abschnitte kennen, welche sie am Achsenkreuz, vom Mittelpunkt aus gemessen, erzeugt. Stellt A, B, C in Fig. 63 das Achsenkreuz eines Systems vor und erzeugt eine Fläche an demselben die betreffenden Abschnitte a, b und c, so kann diese Fläche nur die angedeutete Lage haben (die Achsenstrecken auf der entsprechenden andern Seite des Mittelpunktes werden mit — bezeichnet). Eine Fläche, welche die Achse B im Abstand b, aber die beiden andern im Unendlichen schneidet oder ihnen parallel ist, hat die Lage, wie es Fig. 64 andeutet. Man bezeichnet die von den Kristallflächen an den Achsen, wenn nötig, bei geeig-

neter Erweiterung, erzeugten Abschnitte auch als Parameter und nennt ihr Verhältnis zueinander das Parameterverhältnis.

Symbole der Kristalle. Da in jeder einfachen Kristallform alle Flächen dieselbe Lage zum Achsenkreuz haben, die Form also durch die Lage einer Fläche gekennzeichnet ist, so können wir die Kristallform durch das Parameterverhältnis einer Fläche ausdrücken. Die einfachste Form des regulären Systems ist das oben erwähnte Oktaeder. Dies entsteht, wenn wir je eine Fläche so an das Achsenkreuz anlegen, daß jede Achse in gleichem Abstand vom Mittelpunkt aus geschnitten wird, also entweder im Abstand 1 oder allgemein a. Damit wir auf diese Weise eine wirkliche Kristallform erhalten, die ringsum geschlossen ist, müssen acht solche Flächen angelegt werden, von denen jede das Parameterverhältnis a : a : a hat. Dasselbe ist daher auch ein Ausdruck oder ein Zeichen für das Oktaeder.

Der Würfel, gleichfalls eine Kristallform des regulären Systems, wird erhalten, wenn man je eine Fläche so an das Achsenkreuz anlegt, daß eine Achse in 1 oder a geschnitten wird, die beiden andern aber im Unendlichen; dies muß sechsmal geschehen, um eine geschlossene Form zu erhalten. Jede Fläche hat das Parameterverhältnis $\infty : 1 : \infty$ oder $\infty a : a : \infty a$; dasselbe ist zugleich ein Ausdruck oder Symbol für den Würfel. Wie nun durch eine Veränderung des Parameterverhältnisses der Würfel aus dem Oktaeder abgeleitet wurde, so leiten sich von letzterem auf ähnliche Weise die verschiedenen anderen Formen des regulären Systems ab; es ist daher das Oktaeder die Grundform dieses Systems. Außer dem erwähnten Parameterverhältnis hat man für das Oktaeder noch ein anderes Symbol gewählt, nämlich O. Die übrigen Kristallformen des regulären Systems werden gleichfalls mittels dieses Symbols ausgedrückt, indem man die entsprechenden Veränderungen des Parameterverhältnisses durch ein vor- oder nachgesetzes Zeichen (Zahl oder Index) ausdrückt. Das Symbol für den Würfel ist daher auch $\infty O \infty$, gleichbedeutend mit $\infty a : a : \infty a$.

In ganz ähnlicher Weise werden in den andern fünf Systemen die verschiedenen Kristallformen je von einer Grundform abgeleitet. Diese ist in sämtlichen eine Pyramide mit dem Symbol P. Ein Index vor dem P bezieht sich auf die Vertikalachse, nach demselben auf eine der Nebenachsen. Unter einer Pyramide versteht man in der Kristallographie immer eine Doppelpyramide, zwei mit ihrer Basis aufeinandergesetzte mathematische Pyramiden.

Vollflächner und Halbflächner. Wie oben erwähnt, gelangt man zum Oktaeder, wenn man acht Flächen so an das Achsenkreuz des regulären Systems anlegt, daß jede Achse in gleichem Abstand vom Mittelpunkt aus geschnitten wird.

Man kann nach derselben Gesetzmäßigkeit auch nur vier Flächen anlegen und gelangt ebenfalls zu einer Kristallform dieses Systems, zu dem Tetraeder. Dasselbe unterscheidet sich

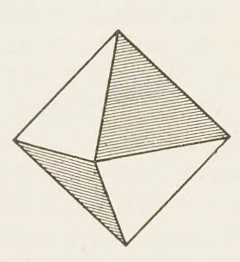


Fig. 65.

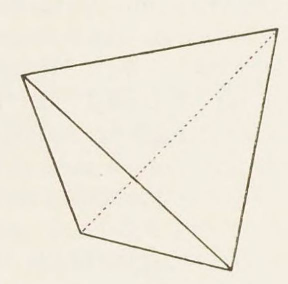


Fig. 66.

dadurch vom Oktaeder, daß es nur halb so viel Flächen besitzt. Das Tetraeder können wir auch vom Oktaeder abgeleitet denken, indem die abwechselnden Flächen wachsen, bis sie sich durchschneiden, wobei die andere Hälfte der Flächen verschwindet. Wachsen in Fig. 65 die schraffierten vordern Flächen und die nicht angrenzenden auf der Rückseite, so entsteht das Tetraeder in Fig. 66.

Das Oktaeder bezeichnet man als einen Vollflächner (Holoeder), das Tetraeder als einen Halbflächner (Hemieder). Ähnlich leiten sich auch von andern Vollflächnern Halbflächner ab. Das Symbol der letzteren wird erhalten, indem man das der ersteren gleichsam durch 2 teilt, das des Tetraeders ist daher $\frac{O}{2}$.

I. Reguläres System. a) Vollflächner sind:

1. Oktaeder (Achtflächner); ist begrenzt von 8 gleichseitigen Dreiecken mit dem Parameterverhältnis: a : a : a; O (Fig. 58).
   Beispiele: Alaun, Magneteisenstein.
2. Würfel (Hexaeder oder Sechsflächner; begrenzt von sechs Quadraten. Parameterverhältnis: ∞a : a : ∞a; $\infty O \infty$ (Fig. 56).
   Beispiele: Steinsalz, Flußspat, Bleiglanz, Schwefelkies.

3. Rhombendodekaeder (Rhombenzwölfflächner); begrenzt von 12 Rhomben. Parameterverhältnis: a : a : ∞a; ∞O (Fig. 67).

   Beispiel: Granate.

4. Pyramidenoktaeder (Triakisoktaeder oder Dreimal-Achtflächner); begrenzt von 24 gleichschenkligen Dreiecken. Parameterverhältnis: a : a : ma; mO (2O) (Fig. 68). Kann aus dem Oktaeder entstanden gedacht werden, indem auf jede Fläche eine dreiseitige Pyramide aufgesetzt wurde.

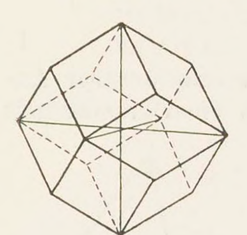


Fig. 67.



Fig. 68.

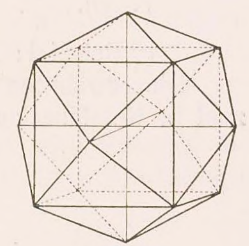


Fig. 69.

5. Pyramidenwürfel (Tetrakishexaeder oder Viermal-Sechsflächner); begrenzt von 24 gleichschenkligen Dreiecken. Parameterverhältnis: a : ma : ∞a, ∞Om (∞O 2) (Fig. 69). Kann von dem Würfel abgeleitet werden, indem man auf jede Fläche eine vierseitige Pyramide aufsetzt.

6. Ikositetraeder; begrenzt von 24 eigentümlichen Vierecken, die man als Deltoide bezeichnet. Ein solches Deltoid entsteht, wenn zwei gleichschenklige Dreiecke

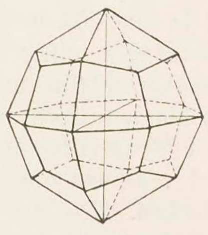


Fig. 70.

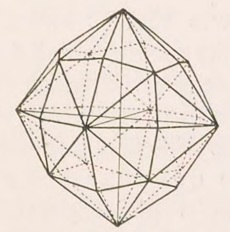


Fig. 71.

von verschiedener Höhe an der Basis zusammenfallen und die Scheitel nach entgegengesetzter Richtung liegen. Parameterverhältnis: a : ma : ma; mOm (2 O 2) (Fig. 70).

7. *Achtundvierzigflächner* (Hexakisoktaeder oder Sechs-mal-Achtflächner); begrenzt von 48 ungleichseitigen Dreiecken. Parameterverhältnis: a : ma : na; mOn $(3O\tfrac{3}{2})$ (Fig. 71). Er gleicht einem Oktaeder, auf dessen Flächen sechsseitige Pyramiden aufgesetzt erscheinen.

Beispiel: Diamant.

b) *Halbflächner*:

Von denselben ist besonders zu erwähnen:

Das *Tetraeder*; begrenzt von 4 gleichseitigen Dreiecken. $\frac{O}{2}$. (Fig. 66.)

Beispiel: Fahlerze.

Die erwähnten Kristallformen können in verschiedener Anzahl in Kombination treten. In Fig. 59 ist ein Oktaeder mit

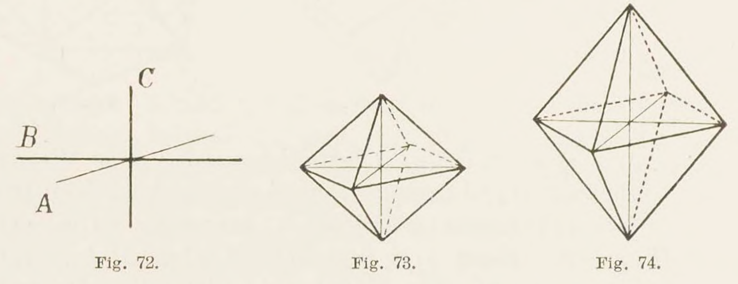


Fig. 72. Fig. 73. Fig. 74.

dem Rhombendodekaeder, in Fig. 60 ein Würfel mit dem Rhombendodekaeder in Kombination getreten.

II. Das *quadratische System*. In diesem sind nur die Vollflächner von besonderer Wichtigkeit. Die ungleiche Achse von wechselnder Länge wird vertikal gestellt oder als Hauptachse gewählt, wie Fig. 72 andeutet. Wird je eine Fläche so an das Achsenkreuz angelegt, daß die beiden Nebenachsen in gleichem Abstand von dem Mittelpunkt, die Vertikalachse aber in einem andern geschnitten wird, so müssen, um eine geschlossene Form zu erhalten, acht solche Flächen angelegt werden und es entsteht dadurch:

1. die *quadratische Pyramide*. Dieselbe ist begrenzt von 8 gleichschenkligen Dreiecken. Da die Vertikalachse (bei stets gleich langen Nebenachsen) verschieden lang sein kann, so gibt es in diesem System, wie in allen folgenden, verschiedene Grundformen. Fig. 73 stellt eine quadratische Pyramide mit kürzerer, Fig. 74 eine solche mit längerer Hauptachse dar.

Das Parameterverhältnis ist daher a : a : c und für die abgeleiteten Formen a : a : mc; mP (m = 1 für die Grundform).

Denkt man sich die Vertikalachse unendlich verlängert, so werden je zwei Flächen der Pyramide, eine obere und untere, in eine Fläche zusammenfallen, die parallel mit der Vertikalachse ist, es entsteht

2. das quadratische Prisma. Begrenzt von 4 gleichen Flächen, die der Vertikalachse parallell sind. Nach oben und unten ist diese Form unbegrenzt (Fig. 75), sie kann daher nicht für sich auftreten, sondern nur kombiniert mit andern. Parameterverhältnis: a : a : ∞c; ∞P.

Denkt man sich die Vertikalachse verkürzt, bis sie o geworden ist, so entsteht

3. das basische Flächenpaar oder zwei Flächen, die den Nebenachsen parallel sind; auch diese Kristallform

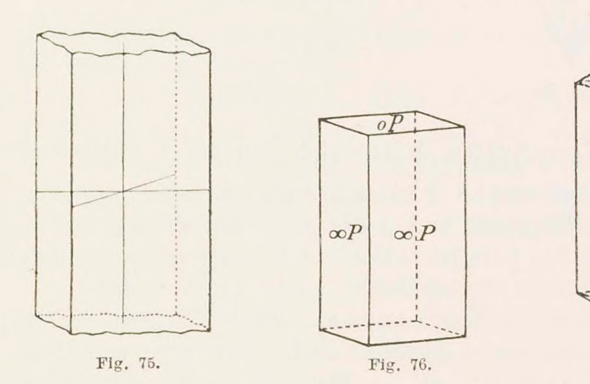


Fig. 75. Fig. 76. Fig. 77.

kann nur in Kombination auftreten, z. B. mit dem Prisma Fig. 76. Parameterverhältnis: ∞a : ∞a : mc; oP (gemäß der Ableitung aus der Pyramide).

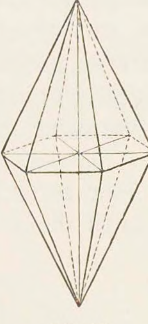
Fig. 77 zeigt eine Kombination von Pyramide mit Prisma. Quadratisch kristallisieren z. B. Zinnstein und Kupferkies.

III. Das hexagonale System. a) Vollflächner:

Auch in diesem System wird die ungleiche Achse vertikal gestellt; die Ebene der drei Nebenachsen liegt horizontal, eine derselben wird von rechts nach links gerichtet. Legt man je eine Fläche so an das Achsenkreuz an, daß zwei Nebenachsen in gleicher Entfernung vom Mittelpunkt aus geschnitten werden

(die dritte muß im Unendlichen geschnitten werden) und die Vertikalachse in einem andern Abstand, so entsteht:

1. die hexagonale Pyramide. Sie ist begrenzt von 12 gleichschenkligen Dreiecken. Wie im vorigen System gibt es auch im hexagonalen Pyramiden mit verschieden langer Hauptachse. Parameterverhältnis: $a : a : \infty a : c$ oder allgemein $a : a : \infty a : mc$; mP (Fig. 78).



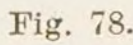


Fig. 78.

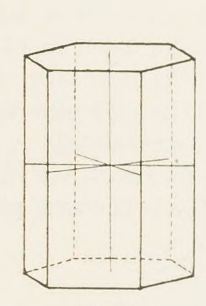


Fig. 79.

Wie im vorigen System leiten sich von der Pyramide ab:

2. Das hexagonale Prisma oder die sechsseitige Säule. Begrenzt von 6 gleichen Flächen, die mit der Vertikalachse parallel laufen; es ist nach oben und unten offen. Parameterverhältnis: $a : a : \infty a : \infty c$; ∞P.
3. Das basische Flächenpaar, zwei Flächen, die mit den Nebenachsen parallel sind. Parameterverhältnis: $\infty a : \infty a : \infty a : mc$; oP. Fig. 79 zeigt eine Kombination von dem hexagonalen Prisma mit dem basischen Flächenpaar.

   Beispiele: Korund, Quarz, Apatit, Calcit, Roteisenstein.

b) Halbflächner:

Dieselben sind im hexagonalen System von besonderer Bedeutung.

1. Das Rhomboeder. Es leitet sich von der hexagonalen Pyramide (Fig. 81) ebenso ab wie das Tetraeder vom Oktaeder.

Wachsen die schraffierten Flächen und die daran nicht angrenzenden auf der Rückseite, so entsteht das Rhomboeder in Fig. 82, wachsen dagegen die hellen, dasjenige in

Fig. 80, beide unterscheiden sich nur durch die Stellung; man bezeichnet das eine mit +, das andere mit —. Das Rhombo-

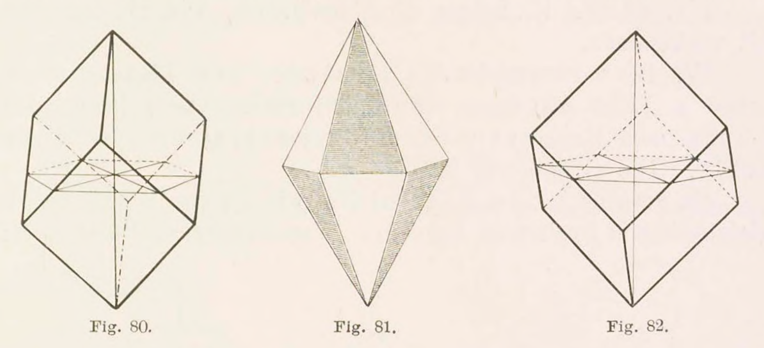


Fig. 80. Fig. 81. Fig. 82.

eder ist von sechs gleichen Rhomben begrenzt. Sein Zeichen ist $\frac{mP}{2}$. Da es sehr häufig auftritt, hat man ihm ein eigenes Symbol gegeben, nämlich R, oder da die Vertikalachse länger oder kürzer sein kann, mR.

2. Das Skalenoeder. Diese Kristallform leitet sich vom Rhomboeder ab, indem man die Vertikalachse n-mal verlängert und von den Endpunkten dieser Achse an die sogenannten Randkanten, d. h. jene Kanten, die mit der Hauptachse nicht zusammenstoßen, Flächen anlegt. Es

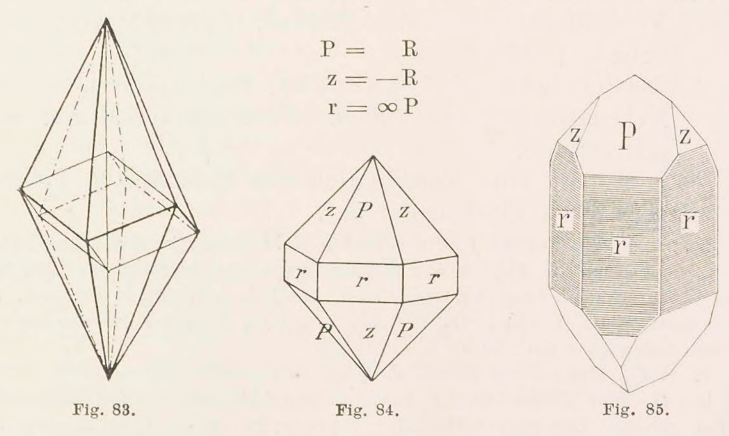


Fig. 83. Fig. 84. Fig. 85.

ist von 12 ungleichseitigen Dreiecken begrenzt. Symbol: (mR)n (n ist eine Zahl, die angibt, um wie viel mal die Vertikalachse verlängert wurde) (Fig. 83).

In Rhomboedern (und Skalenoedern) kristallisieren häufig: Calcit, Dolomit, Magnesit, Eisenspat.

Fig. 84 und 85 zeigen Kombinationen, wie sie am Quarz oft vorkommen.

IV. Das rhombische System. Die kürzere Nebenachse a (Fig. 86) von vorn nach rückwärts gehend, heißt Längs- oder Brachyachse, die längere b, Quer- oder Makroachse. Die Grundform ist

die rhombische Pyramide. Sie ist von 8 gleichen ungleichseitigen Dreiecken begrenzt. Parameterverhältnis: a : b : c,

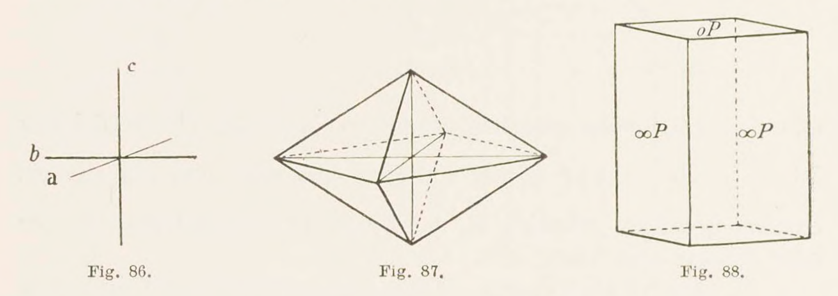


Fig. 86. Fig. 87. Fig. 88.

oder, da die Vertikalachse länger oder kürzer sein kann, allgemein a:b:mc; mP (Fig. 87).

Aus der Pyramide entstehen wie im quadratischen System:

1. Das rhombische Prisma, begrenzt von 4 gleichen, der Vertikalachse parallelen Flächen. Parameterverhältnis: a:b:∞c; ∞P;
2. das basische Flächenpaar, zwei Flächen, die den Nebenachsen parallel sind. Parameterverhältnis: ∞a: ∞b:mc; oP.

Fig. 88 stellt eine Kombination des rhombischen Prismas mit dem basischen Flächenpaar dar.

Da in diesem System jede der beiden Nebenachsen verschiedene Länge besitzt, so können sie ähnlich wie die Vertikalachse verändert werden, wodurch entsprechende neue Kristallformen, nämlich horizontale Prismen, die man Domen (doma, Dach) heißt, und Flächenpaare, die der Vertikalachse und je einer Nebenachse parallel sind, entstehen.

Wird die Makroachse unendlich lang, so entsteht das

Quer- oder Makrodoma, begrenzt von 4 Flächen, die der Makroachse parallel gehen. Parameterverhältnis: a : ∞b : mc mP∞ (das Zeichen der Länge „—“ deutet an, daß sich das ∞ auf die lange Nebenachse bezieht).

Wird die Makroachse o, so erhält man

das brachydiagonale Flächenpaar, welches der Vertikal- und Brachyachse (auch Brachydiagonale genannt) parallel geht. Parameterver-

hältnis: $\infty a : b : \infty c$; $\infty\breve{P}\infty$ (das Zeichen der Kürze „$\smile$" weist darauf hin, daß sich das ∞ nach dem P auf die kurze Nebenachse bezieht).

Fig. 89 stellt eine Kombination dieser beiden Kristallformen dar.

Wird in der rhombischen Pyramide die Brachyachse unendlich lang, so entsteht

das Längs- oder Brachydoma, vier gleiche Flächen, die der Brachyachse parallel laufen. Parameterverhältnis: $\infty a : b : mc$; $m\breve{P}\infty$.

Wird die Brachyachse o, so erhält man

das makrodiagonale Flächenpaar, das der Vertikal- und Makroachse parallel ist. Parameterverhältnis: $a : \infty b : \infty c$; $\infty P\infty$.

Fig. 90 stellt eine Kombination der letzteren beiden Kristallformen dar.

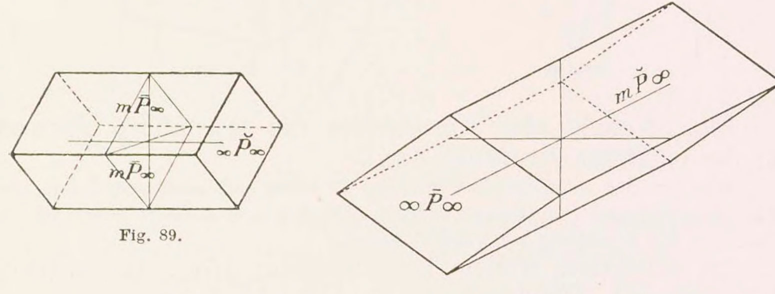


Fig. 89.

Fig. 90.

Rhombisch kristallisieren: Schwefel, Baryt, Aragonit, Salpeter.

V. Das monokline System. Die Achse a ist gegen den Beschauer geneigt und heißt Klinoachse oder Klinodiagonale (griechisch klino, ich neige). Die Achse b, welche auf der vorigen und der Vertikalachse senkrecht steht, heißt Orthoachse oder Orthodiagonale (griechisch orthos, senkrecht) (Fig. 91).

c

b

a

Fig. 91.

Die Grundform ist

die monokline Pyramide. Sie wird von 8 ungleichseitigen Dreiecken begrenzt, von denen aber nur je 4 einander gleich sind; sie ist daher keine einfache Kristallform mehr, sondern eine Kombination von zwei halben Pyramiden. Parameterverhältnis: $a : b : c$ oder $a : b : mc$; mP (Fig. 92).

Davon leiten sich ab:

1. das monokline Prisma, 4 gleiche, der Vertikalachse parallele Flächen. Parameterverhältnis: $a : b : \infty c$; ∞P;

2. das basische Flächenpaar, welches mit der Ebene der Nebenachsen parallell ist. Parameterverhältnis: $\infty a : \infty b : mc$; oP.

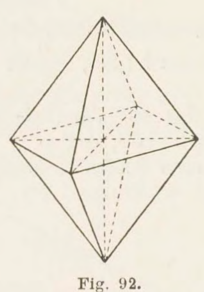


Fig. 92.

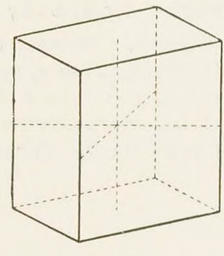


Fig. 93.

Fig. 93 stellt eine Kombination des monoklinen Prismas mit der basischen Endfläche dar.

Wie von der rhombischen Pyramide, so leiten sich auch von der monoklinen Domen und Flächenpaare ab, von denen letztere je einer Nebenachse und der Vertikalachse parallel gehen.

Im monoklinen System kristallisieren: Gips, Eisenvitriol, Kaliumfeldspat, Hornblende etc.

VI. Das trikline System. Die Achsen dieses Systems, welche alle schiefwinklig aufeinander stehen, werden ebenso bezeichnet wie im rhombischen System. Die Grundform ist

die trikline Pyramide, begrenzt von 8 ungleichseitigen Dreiecken, von denen nur je zwei parallel gegenüberliegende einander gleich sind, sie ist daher eine Kombination von vier Viertelspyramiden.

Davon leitet sich ab:

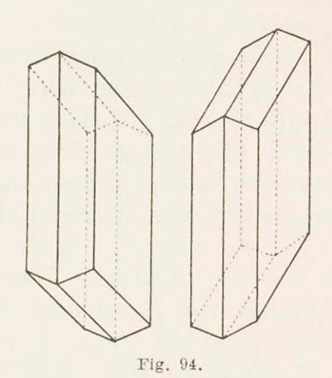
1. das trikline Prisma, vier der Hauptachse parallele Flächen, von welchen nur je zwei einander gleich sind;
2. das basische Flächenpaar.

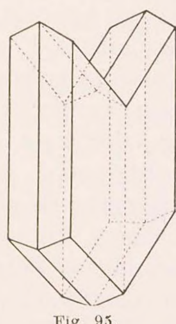
Durch Verlängerung und Verkürzung der Nebenachsen der Grundform entstehen wie im vorigen System Domen und Flächenpaare.

Triklin kristallisieren: Kupfervitriol, Natriumfeldspat etc.

Zwillingskristalle. Verwachsen zwei oder mehrere Kristalle von derselben Form in nicht paralleler Stellung nach bestimmten Gesetzen, so entstehen Zwillings- (Drillings-) Kristalle. Je nach der Verwachsungsart unterscheidet man Berührungszwillinge und Durchkreuzungszwillinge. Erstere entstehen, wenn die einzelnen Kristalle nach einer gemeinsamen Fläche in nicht paralleler Stellung verwachsen, wie z. B. der Gipszwilling in Fig. 95

aus den beiden Kristallformen in Fig. 94. Letztere bilden sich, wenn Kristalle gleichsam in- oder durcheinander wachsen, so daß die Ecken des einen über die Flächen des andern hervor-


Fig. 94.


Fig. 95.

ragen. Die Zwillinge sind besonders dadurch gekennzeichnet, daß an ihnen häufig einspringende Winkel vorkommen.

Kristallaggregate. Die Mineralien treten nur selten in einzelnen Kristallen auf, meistens sind mehrere oder zahlreiche Kristalle regellos miteinander verwachsen, es sind Kristallanhäufungen oder Kristallaggregate entstanden. Je nach Ausbildung und Größe der verwachsenen Kristalle nennt man die Aggregate:

1. kristallisiert,
2. kristallinisch,
3. dicht.

Kristallisiert nennt man ein Aggregat, wenn die einzelnen Kristalle erkennbar sind. Dienen sich dieselben gegenseitig als Stütze, so nennt man das Aggregat eine Kristallgruppe, sind sie nebeneinander auf einer gemeinsamen Unterlage aufgewachsen, eine Kristalldruse.

Sind viele kleine Kristalle miteinander verwachsen, so daß man die einzelnen Individuen nicht mehr deutlich unterscheiden kann, wohl aber Teile von Kristallflächen, die sich meistens durch ihren Glanz auszeichnen, so wird das Aggregat kristallinisch genannt, wie bei dem eigentlichen Marmor oder bei einem Nichtmineral, dem Würfel- oder Hutzucker.

Je nach der Form der verwachsenen Individuen sowie nach ihrer Größe und Verwachsungsart ist das Aggregat körnig

(Marmor), blätterig, schuppig (Glimmer), stengelig (Strahlstein), faserig oder haarförmig (Asbest) kristallinisch.

Sind die miteinander verwachsenen Kriställchen so klein, daß man mit freiem Auge auch keine einzelnen Kristallflächen oder Teile derselben mehr beobachten kann, wohl aber unter dem Mikroskop, so heißt das Aggregat dicht, wie beim gewöhnlichen Kalkstein.

Die äußere Form, in welcher kristallinische oder dichte Mineralmassen auftreten, ist sehr verschieden, wie nieren- und traubenförmig (Brauneisenstein), kugelig (Erbsenstein), röhrig oder zapfig (Tropfstein, Stalaktiten), moosartig, strauchförmig oder dendritisch (Silber), draht- und blechförmig (Kupfer) etc.

Kommen kristallinische, dichte oder amorphe Mineralien ohne bestimmte Form etwa in Stücken von Haselnußgröße und darüber eingewachsen vor, so sagt man, sie treten derb auf, sind sie in kleineren Stücken in einem Gestein enthalten, so nennt man sie eingesprengt, und wenn sie als dünner Überzug auf einem Gestein vorkommen, angeflogen.

Pseudomorphosen. Manche Mineralien nehmen zuweilen Gestalten an, welche ihnen nach ihrer Substanz nicht zukommen, sondern welche von andern Mineralien herrühren, gleichsam von diesen erborgt wurden. Solche Kristalle heißen Pseudomorphosen oder Afterkristalle. Ton, der niemals wirklich kristallisiert, kommt manchmal in Würfelform vor, die von Steinsalz herrührt. Ein eingewachsener Steinsalzkristall wurde aufgelöst und der gebildete würfelförmige Hohlraum durch Ton ausgefüllt, der dann in der Kristallform des Steinsalzes erscheint. Brauneisenstein kommt öfter in der Kristallform des Calcits vor.

Füllen Mineralmassen allmählich den Raum verwester Pflanzen oder Tiere aus, so entstehen Versteinerungen oder Petrefakten.

II. Spaltbarkeit und Bruch.

Treten beim Zerbrechen, Zerschlagen oder Zerschneiden von Mineralien Flächen auf, die Kristallflächen parallel oder ihrer Lage nach damit identisch sind, so nennt man diese Eigenschaft Spaltbarkeit. Dabei entstehen entweder nur einzelne Flächen, Spaltflächen, auch Blätterdurchgänge genannt, weil nach der Richtung derselben die Mineralien, wie Glimmer, sich leicht in Blättern teilen lassen, oder es bilden sich geschlossene Formen, Spaltformen. Wird Bleiglanz zerschlagen, so entstehen kleine

Würfel als Spaltform. Die Art der Spaltbarkeit wird nach der Art der Spaltflächen und Spaltformen bezeichnet, so ist Bleiglanz hexaedrisch, Calcit rhomboedrisch, d. h. in Rhomboedern spaltbar. Je nach der Leichtigkeit, mit welcher Spaltflächen oder -Formen erhalten werden, ist das Mineral vollkommen spaltbar (Glimmer, Bleiglanz, Calcit), spaltbar (Hornblende) oder unvollkommen spaltbar (Quarz). Wenn beim Zerteilen von Mineralien Flächen auftreten, die nicht parallel mit Kristallflächen sind, so nennt man diese Bruchflächen oder kurzweg Bruch. Je nach dem Aussehen unterscheidet man ebenen (mancher Jaspis), unebenen (Marmor), muscheligen (Feuerstein), splitterigen (Serpentin), hakigen Bruch (Kupfer).

III. Härte.

Unter der Härte (H) versteht man den Widerstand, den ein Mineral (oder überhaupt ein Körper) beim Eindringen eines andern, wie beim Ritzen mit letzterem, leistet. Zum Vergleich der Härte der Mineralien hat Mohs die Härte von 10 Mineralien gewählt, welche die Härteskala bilden. Diese sind:

1. Talk läßt sich leicht,
2. Gips „ „ schwierig mit dem Fingernagel ritzen;
3. Kalkspat läßt sich leicht,
4. Flußspat „ „ schwierig,
5. Apatit „ „ kaum mehr mit dem Messer ritzen;
6. Kaliumfeldspat gibt am Stahl einzelne,
7. Quarz „ „ „ viele Funken;
8. Topas }
9. Korund } ritzen Quarz.
10. Diamant }

Ritzt ein Mineral Kalkspat, aber nicht mehr Flußspat und wird es auch von letzterem nicht geritzt, so hat es die Härte $H = 4$; wird es dagegen von letzterem geritzt, so liegt die Härte zwischen 3 und 4, was man so ausdrückt, daß man die H zu 3,5 angibt.

IV. Spezifisches Gewicht oder Volumgewicht.

Das spezifische Gewicht (sp. G.) ist jene Zahl, welche angibt, wieviel mal schwerer ein Mineral oder überhaupt ein Körper ist, als ein gleich großes Volumen reinen (destillierten) Wassers. Es ist wichtig für die Unterscheidung und Bestimmung der

Mineralien. Die verschiedenen Arten zur Ermittlung des spezifischen Gewichtes lehrt die Physik.

V. Optische Eigenschaften.

Von den optischen Eigenschaften sind besonders zu erwähnen: Durchsichtigkeit, Glanz, Farbe, Strahlenbrechung, Phosphorescenz und Fluorescenz.

Je nachdem ein Mineral die Lichtstrahlen in höherem oder geringerem Maße hindurchgehen läßt, unterscheidet man: durchsichtige (Bergkristall), halbdurchsichtige (mancher Opal), durchscheinende (Chalcedon) und kantendurchscheinende (gemeiner Quarz) Mineralien. Ist ein durchsichtiges Mineral zugleich farblos, so heißt es wasserklar. Läßt ein Mineral auch in den dünnsten Schichten oder an den Kanten kein Licht hindurchgehen, so heißt es undurchsichtig (Graphit). Die Durchsichtigkeit hängt teilweise von der Dicke des Minerals ab.

Der Glanz wird durch die Zurückwerfung des Lichtes hervorgerufen und hängt daher von der Beschaffenheit der Oberfläche ab; je mehr sich diese einem Spiegel nähert, desto vollkommener ist der Glanz.

Die Arten des Glanzes vergleicht man mit dem Glanz gewisser bekannter Körper und unterscheidet: Metallglanz (Schwefelkies, Bleiglanz), Diamantglanz (Diamant, Zinkblende), Glasglanz (Bergkristall, Feldspat), Fett- oder Wachsglanz (Opal, gemeiner Quarz), Perlmutterglanz (Glimmer) und Seidenglanz (Asbest).

Die Farbe eines Minerals ist entweder eine wesentliche, indem sie der Substanz, aus der das Mineral vorzugsweise besteht, eigentümlich ist, oder sie ist eine unwesentliche, wenn sie nicht durch die Substanz des Minerals bedingt oder von derselben verursacht ist. Im ersteren Fall zeigen die Mineralien in den verschiedenen Formen ihres Vorkommens dieselbe Farbe, sie ist daher ein charakteristisches Merkmal; so ist z. B. die Farbe des Schwefelkieses immer speis- bis messing-gelb, die des Bleiglanzes blei-grau.

Im zweiten Falle dagegen können die Mineralien mit sehr verschiedenen Farben auftreten. In reinster Form sind sie weiß oder farblos; durch verschiedene Beimengungen, auch in sehr geringer Menge, erhalten sie verschiedene andere Farben. Quarz tritt farblos, außerdem aber durch Metalloxyde rötlich oder violett, durch organische Substanzen oder Kohle braun bis schwarz gefärbt auf.

Während die Farbe ein und desselben Minerals in zusammenhängenden Massen oft verschieden ist, besitzt sein Pulver stets die gleiche Färbung. Man kann die letztere oder die Farbe des Striches beobachten, wenn man das Mineral auf einer rauhen, unglasierten Porzellanfläche streicht.

Zeigen Mineralien nach bestimmten Richtungen im auffallenden Lichte verschiedene Färbungen, schillern sie in den Regenbogenfarben, so nennt man dies Irisieren oder Opalisieren (edler Opal).

Einzelne Mineralien zeigen infolge geringer Veränderungen durch die Luft an der Oberfläche verschiedene Farben, welche man als Anlauffarben bezeichnet.

Strahlenbrechung. Fällt ein Lichtstrahl schief auf ein durchsichtiges amorphes Mineral oder auf ein durchsichtiges Mineral, das im regulären System kristallisiert, so wird er von seiner bisherigen Richtung abgelenkt, er wird gebrochen: einfache Strahlenbrechung. In Fig. 96 sei a der einfallende Strahl, der im Mineral nicht seine bisherige Richtung beibehält, sondern die Richtung b einschlägt.

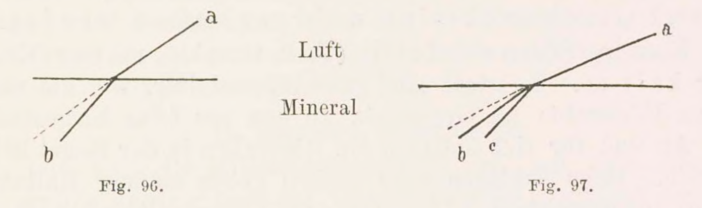


Fig. 96. Fig. 97.

Bei den Kristallen der übrigen Systeme wird der in gewisser Richtung in sie einfallende Lichtstrahl nicht allein von seiner Richtung abgelenkt, sondern in zwei Strahlen zerlegt, von welchen jeder einen anderen Weg einschlägt, wie in Fig. 97 der Strahl a in die beiden Strahlen b und c geteilt wird: doppelte Strahlenbrechung. Diese Erscheinung wurde zuerst am Kalkspat (daher auch Doppelspat), an dem sie besonders deutlich ist, beobachtet.

Als Phosphorescenz bezeichnet man die Eigenschaft mancher Mineralien, nach vorausgegangener Belichtung (Diamant), Erwärmung (Flußspat) oder nach dem Reiben, Schlagen etc. (Quarz) im Dunkeln zu leuchten.

Fluorescenz heißt man die Eigenschaft einzelner Mineralien, im durchfallenden Licht eine andere Färbung zu zeigen als im auffallenden (Flußspat).

11*

VI. Elektrische, magnetische und thermische Eigenschaften.

Elektrisch werden manche Mineralien durch Reiben (Schwefel, Quarz) oder durch Erwärmen (Topas).

Einige Mineralien sind magnetisch und zwar polar magnetisch, also wirkliche Magnete, wenn sie den einen Pol der Magnetnadel anziehen, den andern abstoßen (Magneteisenstein), oder einfach magnetisch, d. h. sie wirken nur anziehend (Meteoreisen, Magnetkies).

In bezug auf die thermischen Eigenschaften oder das Verhalten der Mineralien zur Wärme ist zu erwähnen, daß viele beim Erhitzen schmelzen, manche sich verflüchtigen und einige sich auch bei den höchsten Temperaturen nicht verändern oder feuerfest sind.

VII. Eigenschaften, die durch den Gefühls-, Geruchs-, und Geschmackssinn wahrgenommen werden.

Einzelne fühlen sich fettig (Talk, Graphit), mager (Kreide) oder kalt an. Letztere sind gute Wärmeleiter, wie die natürlichen Edelsteine im Gegensatz zu den aus Glas hergestellten.

An und für sich besitzen die Mineralien in der Regel keinen Geruch. Beim Schlagen oder Reiben geben manche Kalksteine einen unangenehmen bituminösen Geruch, Tone nach dem Anhauchen den sogenannten Tongeruch, Schwefelverbindungen beim Erhitzen auf der Kohle den stechenden Geruch nach Schwefeldioxyd, Arsenverbindungen einen charakteristischen knoblauchähnlichen Geruch.

Einen Geschmack besitzen nur die in Wasser löslichen Mineralien, welcher als salzig (Steinsalz), bitter (Bittersalz), salzig-kühlend (Salpeter), zusammenziehend (Alaune) etc. bezeichnet wird.

B. Chemische Eigenschaften.

Hierher sind alle jene Eigenschaften der Mineralien zu zählen, die sich auf ihre Zusammensetzung oder auf die Veränderung derselben beziehen. Sie befinden sich im chemischen Teil angeführt.

Ihrer Zusammensetzung nach sind die Mineralien entweder Elemente oder chemische Verbindungen (Oxyde, Sulfide, Säuren, Basen, Salze etc.).

Ein und dieselbe Substanz, welche in verschiedenen Kristallsystemen kristallisiert, daher auch verschiedene Mineralarten

bildet, heißt man polymorph (vielgestaltig); dimorph, wenn sie in zwei, trimorph, wenn sie in drei Systemen kristallisiert. So ist das Calciumkarbonat, das als Calcit hexagonal, als Aragonit rhombisch kristallisiert, dimorph. Auch können die verschiedenen Kristallformen dimorpher Substanzen demselben System angehören, wobei sie jedoch nicht auf das nämliche Achsenverhältnis zurückzuführen sind.

Verschiedene Substanzen oder Mineralien, welche in den gleichen Formen desselben Systems und ferner noch als Mischung zusammen oder unter Umständen übereinander kristallisieren, heißt man isomorph (gleichgestaltig). Isomorphe Körper haben in der Regel analoge Zusammensetzung, wie Calcit, $CaCO_3$, Magnesit, $MgCO_3$, Eisenspat, $FeCO_3$. Diese kristallisieren in ähnlichen Rhomboedern und außerdem können sie in wechselnden Mischungsverhältnissen zusammen kristallisieren. Daher kann im Calcit ein kleinerer oder größerer Teil des Calciums durch Magnesium ersetzt sein, ohne daß die Kristallform verändert wird, was wir dadurch ausdrücken, daß wir die Symbole beider Metalle in Klammern schreiben $(Ca, Mg) CO_3$.

II. Spezielle Mineralogie.

Die spezielle Mineralogie macht uns mit den einzelnen Mineralien genauer bekannt. Zur leichteren Übersicht derselben werden sie in bestimmter Weise geordnet oder in ein System gebracht, von denen es verschiedene gibt.

Alle Mineralindividuen, welche in ihren wesentlichen (morphologischen, physikalischen und chemischen) Eigenschaften übereinstimmen, werden zu einer Art oder Spezies zusammengefaßt.

Zeichnen sich einzelne Mineralien derselben Art durch unwesentliche Eigenschaften, wie Farbe, verschiedene Formen der Kristallanhäufungen etc., aus, so bezeichnet man diese als Spielarten oder Varietäten. Bergkristall, Amethyst, gemeiner Quarz sind Varietäten der Mineralart Quarz.

Die Arten werden nach bestimmten gemeinsamen Merkmalen in Gruppen gebracht. Diese faßt man in Ordnungen und letztere in Klassen zusammen.

Systematik der Mineralien.

Auf Grund der chemischen Zusammensetzung können die Mineralien, welche in dem Abschnitt über Chemie beschrieben sind, in folgender Weise eingeteilt werden:

I. Klasse: Elemente.

1. Ordnung: Nichtmetalle.
   Diamant, Graphit (Anthracit, Stein- und Braunkohle)*), Schwefel, Arsen, Antimon.
2. Ordnung: Metalle.
   Eisen, Wismut, Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold, Platin.

II. Klasse: Schwefelverbindungen.

1. Ordnung: Sulfide.
   Schwefelkies, Magnetkies, Kupferglanz, Bleiglanz, Zinkblende, Zinnober, Silberglanz, Antimonglanz, Realgar, Operment.
2. Ordnung: Sulfide mit Arsen.
   Arsenkies, Glanzkobalt.
3. Ordnung: Sulfosalze.
   Kupferkies, Buntkupfererz, Fahlerze, dunkles und lichtes Rotgültigerz.

III. Klasse: Arsenide.

Speiskobalt, Kupfernickel.

IV. Klasse: Oxyde.

Quarz, Korund, Roteisenstein, Magneteisenstein, Chromeisenstein, Braunstein, Zinnstein, Rotkupfererz.

V. Klasse: Hydroxyde.

Wasser (Eis), Borsäure (Sassolin), Opal, Brauneisenstein, Manganit.

VI. Klasse: Haloidsalze.

1. Ordnung: Fluoride.
   Flußspat, Kryolith.
2. Ordnung: Chloride.
   Steinsalz, Sylvin, Karnallit (Hornsilber).

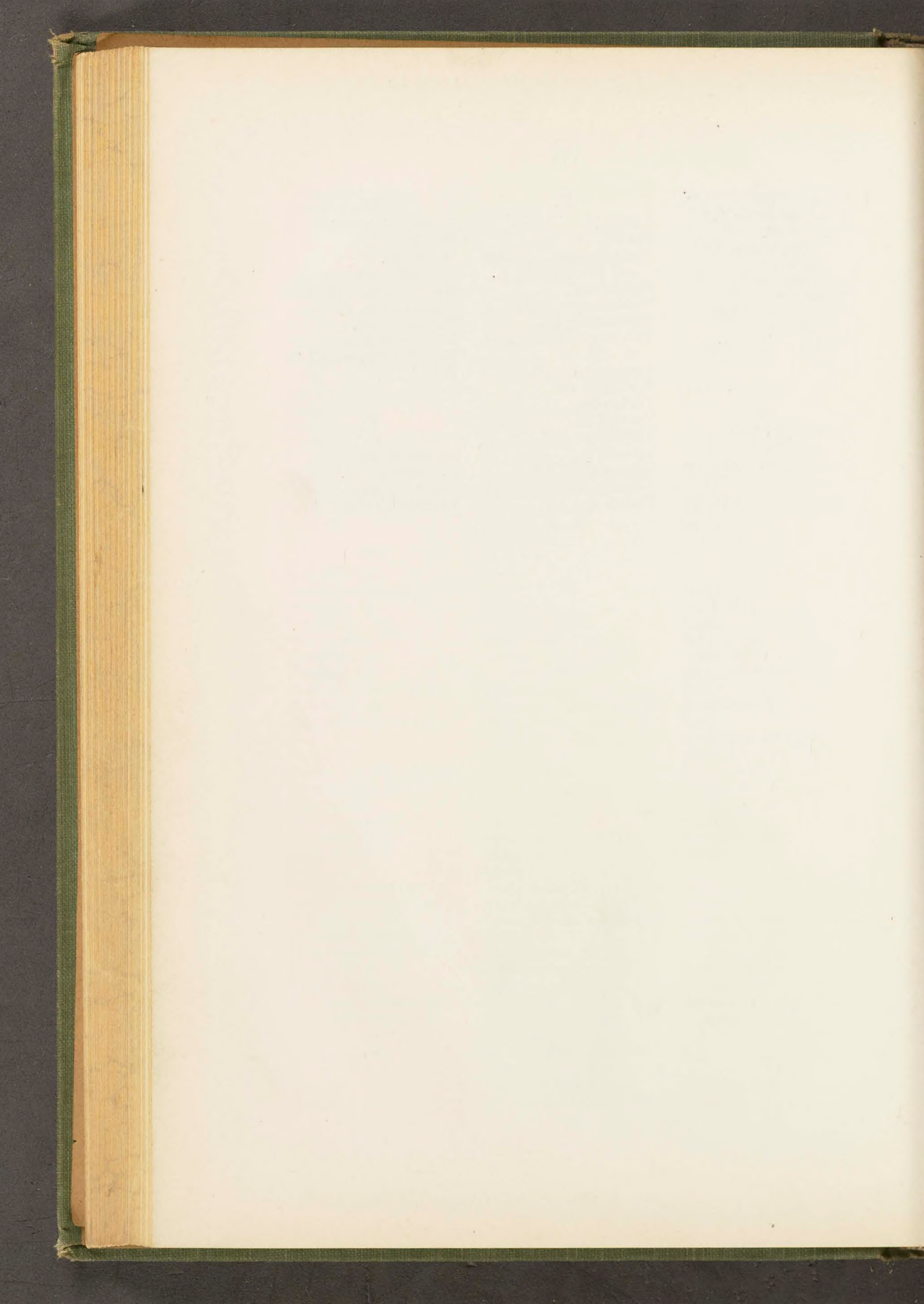
VII. Klasse: Oxysalze.

1. Ordnung: Karbonate:
   a) Neutrale Karbonate:
      α) rhomboedrische: Calcit, Magnesit, Dolomit, Eisenspat, Zinkspat;
      β) rhombische: Aragonit, Witherit, Strontianit, Weißbleierz.
   b) Basische Karbonate: Malachit, Kupferlasur.

*) Als Anhang hierzu: Bernstein, Asphalt, Erdöl.

2. Ordnung: Nitrate.
   Natriumsalpeter, Kaliumsalpeter (Calcium- oder Mauersalpeter).
3. Ordnung: Sulfate.
   a) Wasserfreie:
      Anhydrit, Baryt, Cölestin.
   b) Wasserhaltige:
      Glaubersalz, Gips, Kieserit, Bittersalz.
   c) Doppelsalze und basische Sulfate:
      Kainit, Alaunstein.
4. Ordnung: Phosphate.
   Apatit (Phosphorit), Grünbleierz.
5. Ordnung: Borate.
   Tinkal (Borax), Borocalcit.
6. Ordnung: Silikate.
   Gruppe: des Serpentins und Talks mit Garnierit.
   „ der Feldspate,
   „ der Glimmer,
   „ des Augits und der Hornblende,
   „ der Granate,
   „ der Tone,
   „ des Berylls.
7. Ordnung: Silikate mit noch andern Säureradikalen (Fluor, Schwefel etc.).
   Topas, Lasurstein.

Alphabetisches Sachregister des I. Teils.



LEHRBUCH

DER

CHEMIE UND MINERALOGIE

FÜR DEN

UNTERRICHT AN HÖHEREN LEHRANSTALTEN

VON

DR. A. LIPP

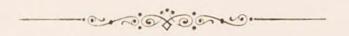
PROFESSOR AN DER K. TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN MÜNCHEN

II. TEIL

METALLE UND ORGANISCHE CHEMIE

MIT 36 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN UND EINER SPEKTRALTAFEL.

FÜNFTE, VERBESSERTE AUFLAGE



STUTTGART UND BERLIN

FR. GRUB, VERLAG

1911

Druck von Carl Grüninger, K. Hofbuchdruckerei Zu Gutenberg (Klett & Hartmann), Stuttgart

Inhalt des II. Teils.

Anorganische Chemie.

Organische Chemie.

II. Metalle.

Eine scharfe Grenze zwischen Metalloiden und Metallen gibt es nicht. Im allgemeinen unterscheiden sich die Metalle durch einen lebhaften Glanz, den sogenannten Metallglanz, durch ihre gute Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität und endlich dadurch von den Nichtmetallen, daß ihre Oxyde vorzugsweise basenbildende sind. Einzelne dieser Eigenschaften kommen auch manchen Nichtmetallen zu, so z. B. Metallglanz dem Jod und Graphit, Leitungsvermögen für Elektrizität dem Graphit und der Gaskohle. An der Grenze beider Klassen von Elementen stehen Arsen und Antimon.

Allgemeine physikalische Eigenschaften.

Die Metalle sind undurchsichtig; nur in äußerst dünnen Schichten lassen einige etwas Licht hindurchgehen; ganz dünn ausgeschlagene Goldblättchen lassen, gegen das Licht gehalten, grünliches Licht durchdringen. Ihren eigentümlichen Glanz und ihre Farbe zeigen die Metalle nur in zusammenhängenden Massen; im fein verteilten Zustand erscheinen alle matt und grau bis schwarz von Farbe. Sehr fein verteiltes Gold und Silber sind braun oder schwarz. In zusammenhängenden Stücken besitzen fast alle Metalle eine weiße bis graue Farbe; nur Kupfer ist rot, Gold gelb. Das spezifische Gewicht der Metalle ist ein sehr verschiedenes, es schwankt zwischen 0,59 (Lithium) und 22,4 (Iridium). Die Metalle, deren spezifisches Gewicht unter 5 ist, werden Leichtmetalle, die übrigen Schwermetalle genannt. Die ersteren sind im allgemeinen leichter veränderlich, sie sind reaktionsfähiger als die letzteren. Mit Ausnahme des Quecksilbers sind alle Metalle bei gewöhnlicher Temperatur fest. Alle können in den flüssigen Zustand übergeführt, geschmolzen werden. Die Schmelzpunkte liegen bei verschiedenen Temperaturen, wie folgende Tabelle zeigt:

Quecksilber	— 39°	Silber	962
Kalium	+ 62,5	Gold	1064
Natrium	95,6	Kupfer	1084
Zinn	232	Gußeisen	1100
Wismut	264	Stahl	1300—1500
Cadmium	320	Schmiedeeisen	1400—1600
Blei	330	Platin	1775
Zink	423		

Einige Metalle können durch Erhitzen leicht in Dampf verwandelt oder destilliert werden; Quecksilber siedet bei 357°, Kalium bei 757°, Natrium bei 877°, Cadmium bei 770° und Zink bei 920°. Aber auch die schwer schmelzbaren, wie Kupfer und Gold, sind bei hoher Temperatur flüchtig; Silber wurde in größerer Menge destilliert. Während die Nichtmetalle sich als solche in verschiedenen Flüssigkeiten auflösen, gibt es ein derartiges Lösungsmittel für die Metalle nicht. Sie lösen sich zwar, wie man sagt, in Säuren auf, allein nicht als Metall. Die meisten Metalle sind hämmer- und dehnbar, d. h. man kann sie in dünne Blättchen ausschlagen oder zu Draht ausziehen. Das dehnbarste ist das Gold, dasselbe läßt sich zu Blättchen ausschlagen, die nur eine Dicke von 0,00001 mm besitzen. Man bezeichnet diese Eigenschaft auch als Geschmeidigkeit. Einige sind spröde, wie Wismut, sie können deshalb leicht gepulvert werden. Viele Metalle kristallisieren, wenn sie vom geschmolzenen in den festen Zustand übergehen, und zwar vorzugsweise im regulären System.

Atomwärme. Alle Metalle besitzen dieselbe Atomwärme. Man erhält die Atomwärme, wenn man das Atomgewicht mit der spezifischen Wärme des Metalls multipliziert:

	Spez. Wärme		Atomgew.		Atomwärme
Blei	0,031	.	207,1	=	6,42
Platin	0,032	.	195,2	=	6,24
Silber	0,059	.	107,9	=	6,36
Zink	0,095	.	65,4	=	6,21
Zinn	0,054	.	119	=	6,42

Eine vollständige Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da die spezifische Wärme nicht mit völliger Genauigkeit zu ermitteln ist. Diese Tatsache kann benützt werden, um das Atomgewicht eines Metalles zu bestätigen; um zu ermitteln, ob es so groß ist, wie man es aus der Untersuchung seiner Verbindungen gefunden hat, oder ob es halb oder doppelt so groß ist.

Wären wir beispielsweise im Zweifel, ob das Atomgewicht des Silbers 108 oder 216 ist, so könnten wir dies mittels der Atomwärme entscheiden. Wird dieselbe, nämlich 6,3, durch die spezifische Wärme des Silbers dividiert, so muß der Quotient gleich oder nahe dem Atomgewicht sein:

$$\frac{6,3}{0,059} = 106,8.$$

Diese Zahl deutet uns sicher an, daß das Atomgewicht 108 ist.

Allgemeine chemische Eigenschaften.

Die Metalle verbinden sich leicht mit den meisten Nichtmetallen, besonders mit Sauerstoff, Schwefel und mit den Halogenen.

Oxyde und **Hydroxyde.** Viele Metalle haben so große Affinität zum Sauerstoff, dass sie gar nicht an der Luft aufbewahrt werden können, sondern nur in sauerstofffreien Flüssigkeiten, wie in Steinöl, oder in Wasserstoff. Dahin gehören namentlich die Leichtmetalle, wie Kalium und Natrium. Andere können zwar an der Luft aufbewahrt werden, verbinden sich aber bei höherer Temperatur rasch mit Sauerstoff, verbrennen lebhaft, wie Magnesium und Zink. Wieder andere verbinden sich langsam bei gewöhnlicher, rascher bei höherer Temperatur mit Sauerstoff, wie das Eisen, das allerdings bei gewöhnlicher Temperatur in reiner trockener Luft oder in trockenem Sauerstoff unverändert bleibt. Endlich gibt es Metalle, die sich in zusammenhängenden Massen weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur direkt mit Sauerstoff verbinden. Diese bezeichnet man als edle Metalle, wohin das Silber, Platin und Gold gehören. Die übrigen schweren Metalle nennt man unedle. Die Oxyde der Metalle sind, wie schon angeführt, vorzugsweise basenbildende. Die Oxyde der Leichtmetalle verbinden sich fast alle sehr energisch mit Wasser, wie das Calciumoxyd (gebrannter Kalk):

$$CaO + HOH = Ca(OH)_2.$$

Man kann daher die entsprechenden Basen oder Hydroxyde erhalten, indem man die Oxyde mit Wasser zusammenbringt. Die Oxyde der übrigen Metalle bleiben in Berührung mit Wasser unverändert, es können daher ihre Hydroxyde auf diese Weise nicht dargestellt werden. Man erhält die Basen dieser Metalle, wenn man zu der Lösung eines Salzes derselben eine stärkere

Base, wie Kalium- oder Calciumhydroxyd, hinzusetzt (es wird die schwächere Base gleichsam durch eine stärkere ausgetrieben). So erhalten wir Kupferhydroxyd, indem zu Kupfersulfatlösung Kaliumhydroxydlösung gesetzt wird:

$$CuSO_4 + 2KOH = Cu(OH)_2 + K_2SO_4.$$

Besonders werden die Basen dann leicht aus ihren Salzen durch andere Basen abgeschieden, wenn sie unlöslich, wie das Kupferhydroxyd, oder flüchtig sind, bezw. flüchtige Zersetzungsprodukte liefern, wie das Ammoniumhydroxyd. Von den Metallen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser zersetzen, bilden sich Hydroxyde, wenn die Metalle auf Wasser einwirken, wie vom Natrium:

$$Na + HOH = NaOH + H.$$

Andere Metalle zersetzen das Wasser erst in der Glühhitze, wie das Zink, Eisen. Hierbei bilden sich Oxyde, aber keine Hydroxyde. Ferner gibt es auch Metalle, die das Wasser selbst bei sehr hoher Temperatur nicht zersetzen, wohin die edlen Metalle gehören.

Da man Körper, die aus andern durch Vereinigung mit den Wasserbestandteilen entstehen, als Hydrate bezeichnet, so haben auch die Metallbasen von früher her oft noch eine ähnliche Bezeichnung. So heißt die Base KOH auch Kalihydrat, aus K_2O (Kali) und H_2O entstanden; $Ca(OH)_2$ Kalkhydrat, aus CaO (Kalk) und H_2O gebildet; $Cu(OH)_2$ Kupferoxydhydrat, da man sie als CuO, verbunden mit H_2O, auffassen kann.

Manche Metalle bilden verschiedene solche basenbildenden Oxyde, mit geringerem oder höherem Sauerstoffgehalt. Wie schon erwähnt, unterscheidet man diese als Oxydul und Oxyd oder durch die Endung „o“ und „i“ und entsprechend auch die Hydroxyde, z. B.:

FeO Eisenoxydul oder Ferrooxyd, — Fe_2O_3 Eisenoxyd oder Ferrioxyd,

$Fe(OH)_2$ Eisenhydroxydul oder Ferrohydroxyd, — $Fe_2(OH)_6$ Eisenhydroxyd oder $= 2Fe(OH)_3$ Ferrihydroxyd.

Kommen die Metallhydroxyde mit Säuren zusammen, so entstehen Salze, indem an die Stelle der Hydroxylgruppen Säurereste treten.

Per- oder **Superoxyde** (auch Hyperoxyde). Außer den eben erwähnten basenbildenden Oxyden gibt es von verschiedenen Metallen noch sauerstoffreichere Oxyde, die, mit den Bestandteilen

von Wasser verbunden, keine Basen und auch keine entschiedenen Säuren liefern. Von denselben leiten sich mit Säuren keine entsprechenden, beständigen Salze ab, sondern unter Abgabe von Sauerstoff oder Halogen entsteht ein Salz, das dem niedrigeren Oxyd entspricht. Ein solches Oxyd ist das MnO_2. Mit Schwefelsäure oder Salzsäure erwärmt, entstehen Salze, die dem Oxyd MnO entsprechen:

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O + H_2O,$$
$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Solche Oxyde nennt man Superoxyde.

Säurebildende Oxyde der Metalle. Von einigen Metallen gibt es auch sehr sauerstoffreiche Oxyde; dies sind dann säurebildende Oxyde oder Säureanhydride. So von dem Chrom (Cr) das Trioxyd CrO_3, das Anhydrid der Chromsäure, CrO_4H_2.

Sulfide und **Hydrosulfide.** Mit Schwefel verbinden sich die Metalle ebenfalls sehr gerne direkt, einige schon bei gewöhnlicher Temperatur. Werden Schwefelblumen und Quecksilber zusammengerieben, so entsteht schwarzes Schwefelquecksilber. Fast alle verbinden sich bei höherer Temperatur mit Schwefel, einige verbrennen im Schwefeldampf, wie Kupfer. Die entstandenen Verbindungen bezeichnet man als Sulfide, die in ihrer Zusammensetzung den Oxyden entsprechen; auch besitzen sie ähnliche Eigenschaften. Viele der Sulfide verbinden sich mit den Bestandteilen von Schwefelwasserstoff und geben Hydrosulfide (den Hydroxyden entsprechend), die gleichfalls Basen sind (Sulfobasen), z. B.:

$$\underset{\text{Kaliumsulfid}}{K_2S} + H_2S = \underset{\text{Kaliumhydrosulfid.}}{2\,KSH}$$

Die Metallsulfide sind teils löslich teils unlöslich in Wasser. Von den letzteren lösen sich viele in Säuren auf. Die in Säuren unlöslichen Sulfide entstehen auch, wenn Schwefelwasserstoff auf die betreffende Metallsalzlösung einwirkt, wie auf Kupfersulfatlösung:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4.$$

Die in Wasser unlöslichen, aber in Säuren löslichen Sulfide werden erhalten, wenn man die Lösung eines Schwefelmetalls zu der betreffenden Metallsalzlösung hinzufügt, weil dann keine freie Säure auftreten kann, z. B.:

$$K_2S + FeSO_4 = FeS + K_2SO_4.$$

Halogenverbindungen. Mit den Halogenen verbinden sich die Metalle noch leichter als mit Sauerstoff und Schwefel, besonders energisch verbinden sie sich mit Fluor und Chlor. Die entstehenden Verbindungen sind analog zusammengesetzt wie die Oxyde, nur ist je ein Sauerstoffatom durch zwei Halogenatome ersetzt. Man unterscheidet die höheren und niederen Halogenverbindungsstufen durch die Silben „id“ und „ür“ oder durch die Endungen „i“ und „o“. So entspricht dem

FeO $FeCl_2$ Eisenchlorür oder Ferrochlorid,

dem

Fe_2O_3 $Fe_2Cl_6 = 2FeCl_3$ Eisenchlorid oder Ferrichlorid.

Dieselben Verbindungen entstehen, wenn in einer Halogenwasserstoffsäure der Wasserstoff durch das entsprechende Metall ersetzt wird.

Auch mit Phosphor, Arsen, Stickstoff, Silicium, Kohlenstoff und Bor verbinden sich die Metalle.

Salze. Begriff und Einteilung derselben wurden schon früher erwähnt; hier seien besonders die Bildungsweisen hervorgehoben. Die Salze können auf verschiedene Weisen entstehen:

1. Durch Einwirkung eines Metalls auf eine Säure. Es wird hierbei nur dann ein Salz entstehen, wenn überhaupt das Metall von der Säure angegriffen wird; das Metall tritt dann an die Stelle des Wasserstoffs in der Säure:

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2.$$
$$2HCl + Fe = FeCl_2 + H_2.$$

Die meisten Metalle sind in Säuren löslich, nur Gold und Platin werden von einfachen Säuren nicht angegriffen.

2. Salze entstehen bei der Einwirkung der Halogene auf die Metalle. Hierbei bilden sich dieselben Salze wie beim Auflösen der Metalle in den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren.

3. Salze können dargestellt werden, wenn man die Oxyde (Sulfide) oder Hydroxyde (Hydrosulfide) der Metalle mit Säuren behandelt:

a) $ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$

oder

$ZnS + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2S.$

b) $Pb(OH)_2 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$

oder

$Ba(SH)_2 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + 2H_2S.$

Außerdem bildet sich hierbei Wasser bezw. Schwefelwasserstoff.

Auch wenn das Anhydrid einer Säure auf ein Metallhydroxyd einwirkt, entsteht ein Salz:

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

4. Neue Salze entstehen, wenn die Salze schwächerer Säuren mit stärkeren Säuren oder solche flüchtiger Säuren mit schwer oder nicht flüchtigen Säuren behandelt werden:

a) $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2CO_3 = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$
b) $2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$

Die unter a) angedeutete Methode, wobei also ein Karbonat mit einer Säure behandelt wird, kommt sehr häufig zur Anwendung.

5. Neue Salze werden häufig hergestellt durch sogenannte doppelte Umsetzung (oder Tauschzersetzung). Diese vollzieht sich besonders leicht beim Zusammentreffen gelöster Salze, wenn das eine der zu erwartenden neuen Salze schwer oder unlöslich ist:

$$Na_2CO_3 + CaCl_2 = 2NaCl + \underset{\text{unlöslich in Wasser.}}{CaCO_3},$$

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = 2NaCl + \underset{\text{unlöslich in Wasser.}}{BaSO_4},$$

Legierungen und Amalgame. Viele Metalle haben die Fähigkeit, sich im geschmolzenen Zustand gegenseitig aufzulösen. Das Kupfer löst sich z. B. im geschmolzenen Zink auf und zwar in verschiedenen Verhältnissen. Man nennt diese Auflösungen oder Mischungen Legierungen. So ist das Messing eine Legierung von Kupfer und Zink. Nicht alle Metalle haben diese Fähigkeit. So kann das Zink nur etwa 1,2 % Blei und das letztere nur etwa 1,6 % Zink auflösen. Die Eigenschaften der Legierungen sind oft ganz andere, als man nach den Eigenschaften der einzelnen, darin enthaltenen Metalle erwarten sollte. Ihr Schmelzpunkt kann niedriger sein als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzbaren Metalls, auch das spezifische Gewicht entspricht nicht etwa dem Mittel der spezifischen Gewichte der einzelnen Metalle. Legierungen, die Quecksilber enthalten, nennt man Amalgame. Besonders leicht löst das Quecksilber Gold und Silber auf, dagegen nicht Eisen und Platin.

Vorkommen in der Natur. Nur einige Metalle kommen fertig gebildet oder gediegen in der Natur vor, meistens treten sie in Verbindungen auf; die Leichtmetalle besonders als ver-

schiedene Salze, die Schwermetalle als Oxyde, Sulfide und Arsenverbindungen. Diejenigen natürlichen Metallverbindungen, welche man zur Darstellung der Schwermetalle benützt, nennt man Erze.

Einteilung. Die Metalle werden in verschiedener Weise eingeteilt. Meistens werden jene Metalle, welche ein ähnliches Verhalten zeigen und analog zusammengesetzte Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften bilden, in Gruppen oder Familien zusammengestellt. Danach kann man die wichtigeren Metalle in folgende Gruppen einteilen:

I. Alkalimetalle: Kalium, Natrium, Lithium und das metallähnlich wirkende Ammonium.
II. Erdalkalimetalle: Calcium, Strontium, Baryum.
III. Magnesium- oder Zinkgruppe: Magnesium, Zink, Kadmium.
IV. Aluminiumgruppe: Aluminium und einige seltene Metalle.
V. Eisengruppe: Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel.
VI. Chromgruppe: Chrom (Uran, Molybdän, Wolfram).
VII. Bleigruppe: Blei, Zinn (Thorium, Titan, Zirkonium).
VIII. Antimongruppe: Antimon, Wismut.
(Das Antimon wurde in diesem Lehrbuch zu den Nichtmetallen gerechnet.)
IX. Kupfergruppe: Kupfer, Quecksilber, Silber.
X. Gold- und Platingruppe: Gold, Platin (Palladium, Iridium).

Außerdem werden die Metalle als Leicht- und Schwermetalle unterschieden.

Verhalten der Salze zu dem elektrischen Strom. Dasselbe ist von besonderer Wichtigkeit; bevor wir jedoch darauf eingehen, sei das Wichtigste über den osmotischen Druck sowie die damit zusammenhängenden Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten gelöster Körper erwähnt.

Das Molekularvolumen der Gase. Wird das Molekulargewicht einer Substanz in Grammen ausgedrückt, so erhalten wir das Grammmolekül (g. Mol., auch Mol genannt). Ein Grammmolekül Sauerstoff = 32 g O, ein Grammmolekül Wasserstoff = 2,016 g H unter normalen Bedingungen. Unter dem Molekularvolumen eines Gases versteht man dasjenige Volumen, welches 1 g Mol. des Gases bei Normaldruck und 0° Temperatur einnimmt. Ist M das Molekulargewicht eines Gases (auf O = 16 bezogen), so ist $\frac{M}{1,008}$ das Molekulargewicht dieses Gases auf H als Einheit bezogen.

Es ist dann $\frac{M}{2 \, . \, 1,008}$ mal so schwer als Wasserstoff oder es ist $\frac{M}{2 \, . \, 1,008}$

gleich der Gasdichte desselben auf Wasserstoff bezogen. 1 l des Gases wiegt demnach $0{,}09^* \cdot \frac{M}{2 \cdot 1{,}008}$ g.

M g dieses Gases nehmen daher

$$\frac{M}{\frac{0{,}09 \cdot M}{2 \cdot 1{,}008}} = \frac{2 \cdot 1{,}008}{0{,}09} = 22{,}4 \text{ l ein.}$$

Da M das Molekulargewicht eines beliebigen Gases ist, so folgt aus obiger Ableitung, daß alle Gase unter normalen Bedingungen dasselbe Molekularvolumen haben, eine Folgerung, die sich auch aus der Avogadroschen Hypothese ergibt. Das Molekularvolumen aller Gase ist daher = 22,4 l.

Man kann daher für das Molekulargewicht eines Gases in g 22,4 l einsetzen. So oftmal von einem Gas ein g Mol. entsteht, so oftmal bilden sich 22,4 l desselben unter normalen Bedingungen, was vorteilhaft bei stöchiometrischen Berechnungen benützt werden kann. Z. B.

Wie viel $KClO_3$ ist erforderlich, um 15 l Sauerstoff unter normalen Bedingungen herzustellen?

Aus der Gleichung:

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2$$

folgt, daß 2 . 122,5 g $KClO_3$ 3 . 22,4 l O geben, also haben wir die Proportion:

$$2 \cdot 122{,}5 : 3 \cdot 22{,}4 = x : 15$$

$$x = \frac{2 \cdot 122{,}5 \cdot 15}{3 \cdot 22{,}4} = 54{,}7 \text{ g } KClO_3.$$

Nach Seite 38, I. Teil läßt sich das Gesetz von Boyle und Gay-Lussac durch die Gleichung

$$V_t = \frac{V_0 \cdot 760\,(1 + 0{,}003665 \cdot t)}{b}$$

ausdrücken.

Derselben kann man noch eine andere Form geben. Bezeichnet man den Barometerstand von 760 mit p_0, setzt man p statt b und v statt V_t sowie v_0 statt V_0, so geht sie über in

$$v \cdot p = v_0 \cdot p_0\,(1 + 0{,}003665 \cdot t)$$

$$= v_0\,p_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

Zählen wir die Temperatur nicht von dem Schmelzpunkt des Eises, sondern vom absoluten Nullpunkt, d. h. von -273^0 an und bezeichnen diese Temperatur mit T, dann ist $T = 273 + t$ und

$$t = T - 273,$$

daher

$$p\,v = p_0\,v_0 \left(1 + \frac{T - 273}{273}\right)$$

$$= p_0\,v_0 \left(1 + \frac{T}{273} - 1\right)$$

$$= p_0\,v_0 \cdot \frac{T}{273} = \frac{p_0\,v_0}{273} T.$$

* 0,09 g, abgerundet das Gew. von 1 l H unter normalen Bed.

Für dieselbe Gasmenge ist daher $\frac{p_0 v_0}{273}$ eine Konstante und das Produkt von Druck mal Volumen der absoluten Temperatur proportional. Setzt man R für $\frac{p_0 \cdot v_0}{273}$ ein, so haben wir für die Gasgesetze die Gleichung:

$$pv = R \cdot T.$$

R wird als die Gaskonstante bezeichnet; sie ist nach ihrem numerischen Werte nicht abhängig von der Zusammensetzung eines Gases, sondern nur von den Einheiten, in welchen p_0 und v_0 ausgedrückt werden.

Wählen wir für v_0 das Molekularvolumen in cm^3, also = 22 400 cm^3, für p_0 den Druck in g pro cm^2 = 1033,6 g, so erhalten wir für

$$p v = \frac{1033{,}6 \cdot 22\,400}{273} \cdot T = 84\,800\ T.$$

Die Zahl 84 800 bezeichnet eine Arbeitsgröße, nämlich Grammzentimeter, da p v die Arbeit ausdrückt, welche das Gas leistet, indem es von dem Volumen Null bis zum Volumen v sich ausdehnt und dabei den Druck p überwindet. Diese Arbeit entspricht 0,848 kgm oder $p v = \frac{0{,}848}{424} \cdot T = 0{,}002 \cdot T$ Kalorien.

Osmotischer Druck.

Ein offener Glaszylinder a (Fig. 1) wird am untern Ende mit einer entfetteten tierischen Membran (Schweinsblase) oder mit Pergamentpapier verschlossen und dann vollständig mit einer starken Zuckerlösung gefüllt. Das obere Ende verschließe man mit einem Stopfen, in dem sich eine längere, mit Höhenmarken versehene Glasröhre befindet. Wird nun dieser Zylinder mittels eines Drahtdreifußes in das weitere Gefäß b bis zum Stopfen in reines Wasser gestellt, so sieht man alsbald in der Glasröhre c die Flüssigkeit aufsteigen und schließlich eine gewisse Höhe erreichen. Es wird also die Flüssigkeitssäule im Innern des Zylinders a einen größeren Druck auf die Membran ausüben als die Flüssigkeit außerhalb desselben. Ein ungefähres Maß dieses Druckes liefert die Höhe der Flüssigkeitssäule in dem Glasrohr c. Das Emporsteigen der Flüssigkeit im Glasrohr findet statt infolge des Eindringens von Wasser durch die Scheidewand, es werden gleichsam Wassermoleküle von der Zuckerlösung angezogen, während nur wenig Zucker in das äußere Gefäß zum Wasser gelangt, denn die Scheidewand läßt die Wassermoleküle leichter durch als die Zuckermoleküle. Ist in dem Gefäß a ein bestimmter Druck erreicht,

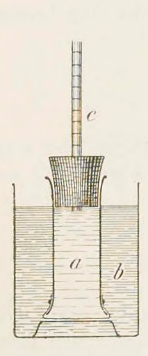


Fig. 1.

so hört das Einwandern von Wassermolekülen, falls die Scheidewand keine Zuckermoleküle hindurchläßt, auf. Man bezeichnet diese Erscheinung als Osmose und der Überdruck im inneren Gefäß wird osmotischer Druck genannt. Osmotische Vorgänge finden nicht bloß zwischen Zuckerlösung und Wasser sondern ganz allgemein zwischen gelösten Stoffen und Wasser oder zwischen Lösungen verschiedener Konzentration, wenn sie durch Membranen getrennt sind, statt und spielen in den lebenden Pflanzenzellen eine große Rolle.

Zur Messung des osmotischen Druckes ist die oben erwähnte Vorrichtung nicht geeignet. Man muß dazu eine widerstandsfähige Zelle anwenden, deren Scheidewand zwar Wassermoleküle, aber keine Moleküle des gelösten Körpers hindurchgehen läßt. Eine derartige Membran, die nur schwierig herzustellen ist, wird als halbdurchlässig bezeichnet.

Eine solche Zelle kann erhalten werden, wenn man einen porösen Tonbecher a (Fig. 2), wie er zu galvanischen Elementen verwendet wird, nach dem Auskochen mit Wasser mit Kupfersulfatlösung füllt und sofort einige Tage in eine Ferrocyankaliumlösung stellt. In der Tonwand entsteht dann ein Niederschlag von Ferrocyankupfer, der den osmotischen Druck erträgt und halbdurchlässig ist. In den doppelt durchbohrten Stopfen kommt ein Manometer, das von der Erweiterung an mit Quecksilber gefüllt ist; in die zweite Durchbohrung paßt ein verschließbares Stück Glasrohr.

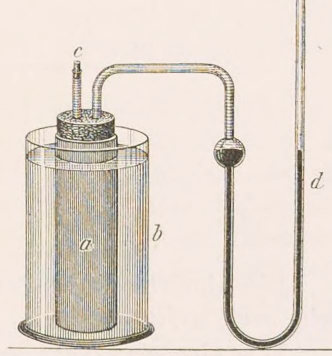


Fig. 2.

Der osmotische Druck gehorcht folgenden Gesetzen:

1. Er wächst proportional mit der Konzentration der angewandten Lösung, ebenso wie nach dem Mariotteschen Gesetz der Gasdruck mit der Zahl der Gasmoleküle in der Volumeinheit wächst.

   Bei einer Temperatur von 13,5—16^0 zeigte (nach Pfeffer) eine

   1proz. Zuckerl. einen Druck von 53,5 mm Quecks.
   2 „ „ „ „ „ 101,6 „ „
   4 „ „ „ „ „ 208,2 „ „

Die kleinen Abweichungen sind durch die Temperaturunterschiede bedingt.

2. Der osmotische Druck wächst proportional der Temperatur gemäß der Formel:

$$p_t = p_0 (1 + \alpha . t)$$

worin $\alpha = \frac{1}{273} = 0{,}00367$ ist,

entspricht also dem Gay-Lussacschen Gasgesetz.

Für eine 1proz. Zuckerlösung wurde bei 0° der osmotische Druck von 0,649 Atm. gefunden, bei verschiedenen anderen Temperaturen t (untenstehende Tabelle) wurden osmotische Drucke beobachtet, wie sie in der Kolumne 2 verzeichnet sind, in der Kolumne 3 sind die nach der Gleichung

$$p = 0{,}649 \left(1 + \frac{1}{273} . t\right) \text{Atm.}$$

berechneten aufgeführt.

t	Druck	
	Beob.	Ber.
6,8	0,664	0,665
13,7	0,691	0,681
22,0	0,716	0,701
32,0	0,721	0,725

Die Ahnlichkeit des osmotischen Druckes mit dem Gasdruck geht noch weiter.

Wie eben erwähnt, zeigt eine 1proz. Zuckerlösung bei 0° den osmotischen Druck von 0,649 Atm. Da dieser Druck mit der Konzentration proportional wächst, so kann man hieraus berechnen, wie groß das Volumen v einer Lösung sein muß, die 1 g Molekül Zucker enthält und den Druck von 1 Atm. (760 mm Quecksilber) ausübt. 100 g einer 1proz. Zuckerlösung nehmen den Raum von 99,7 ccm = 0,0997 l ein oder in diesem Raum ist 1 g Zucker enthalten. Das Molekulargewicht des Rohzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist 342, also muß eine 1proz. Lösung von 342 g Zucker den Raum von 342 . 0,0997 l einnehmen. Da sich die Volumina umgekehrt wie die Konzentrationen verhalten, so besteht die Proportion:

$$v : 342 \,.\, 0{,}0997 = 0{,}649 : 1$$

$$v = \frac{342 \,.\, 0{,}0997 \,.\, 0{,}649}{1} = 22{,}13 \text{ l.}$$

Diese Zahl stimmt nahezu überein mit dem Molekularvolumen der Gase (22,4 l). Die gleichen Beziehungen gelten auch für die Lösungen anderer Körper, die sich unverändert auflösen. Aus dieser Übereinstimmung des osmotischen Druckes mit dem Gasdruck ergibt sich, daß 22,4 l irgend einer Lösung, deren osmotischer Druck bei 0^0 gerade = 1 Atm. ist, ein Grammmolekül des betreffenden Körpers enthalten müssen oder daß gleiche Volumina von Lösungen (desselben Lösungsmittels) bei gleichem osmotischen Druck und bei gleicher Temperatur die gelösten Körper im Verhältnis ihrer Molekulargewichte enthalten. Die Anzahl der Moleküle der darin gelösten Körper ist gleich groß. Diese Regelmäßigkeit entspricht der Avogadroschen Hypothese. Der osmotische Druck von Lösungen entspricht daher genau dem Druck der gasförmigen Stoffe. Ferner folgt aus obigem Beispiel einer Zuckerlösung, daß der osmotische Druck eines gelösten Stoffes (in verdünnter Lösung) gleich ist dem Drucke, den er im gasförmigen Zustande bei derselben Temperatur in einem dem Volumen der Lösung gleichen Raum ausüben würde (van't Hoff).

Lösungen, welche bei derselben Temperatur gleichen osmotischen Druck zeigen, heißen *isotonisch*; sie enthalten in gleichen Volumen eine gleiche Anzahl von Molekülen oder sie enthalten die gelösten Stoffe im Verhältnis ihrer Molekulargewichte. Durch Vergleichung der in isotonischen Lösungen aufgelösten Substanzmengen könnte man daher das Molekulargewicht einer Substanz feststellen, ebenso wie man dasselbe aus der Gas- oder Dampfdichte findet, wenn nicht die genaue Messung des osmotischen Druckes mit großen Schwierigkeiten verbunden wäre. Statt des osmotischen Druckes kann man aber andere Größen, nämlich die Gefrierpunktserniedrigung und die Siedepunktserhöhung, ermitteln, die in direktem Zusammenhang mit dem osmotischen Druck verdünnter Lösungen stehen.

Bestimmung des Molekulargewichtes gelöster Körper. Isotonische Lösungen zeigen

1. gleiche Gefrierpunktserniedrigung,
2. gleiche Siedepunktserhöhung.

Wird ein Körper in Wasser oder einem andern Lösungsmittel

gelöst, so liegt der Gefrierpunkt der Lösung tiefer als der des Lösungsmittels; bei Anwendung von Wasser erfolgt dann die Ausscheidung von Eis nicht bei 0^0, sondern erst bei tieferer Temperatur.

Werden 10 g Rohrzucker in 100 g Wasser gelöst, so gefriert die Lösung erst bei $-0{,}547^0$: es ist dies die Gefrierpunktserniedrigung, dieselbe ist proportional der in 100 g gelösten Zuckermenge oder nach der eben erwähnten Gesetzmäßigkeit isotonischer Lösungen proportional der Anzahl der unzersetzt darin gelösten Moleküle.

1 g Molekül Zucker würde daher den Gefrierpunkt um

$$\frac{342}{10} \cdot 0{,}547 = 18{,}71^0$$

erniedrigen (wenn sich diese Zuckermenge in 100 g Wasser lösen ließe). Man nennt diese Zahl die molekulare Gefrierpunktserniedrigung. Diese ist bei ein und demselben Lösungsmittel für alle unzersetzt löslichen Körper pro Grammmolekül gleich groß oder mit andern Worten: eine gleiche Anzahl von Molekülen in der gleichen Menge des Lösungsmittels bewirkt eine gleich große Erniedrigung des Gefrierpunktes.

Ist die genaue molekulare Gefrierpunktserniedrigung für ein Lösungsmittel mit Hilfe von Stoffen bekannten Molekulargewichts durch Versuche bestimmt, so können wir mittels derselben das Molekulargewicht unzersetzt löslicher Körper feststellen. Ist die genaue molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers $= 18{,}4^0$ und haben wir von einem Körper das Molekulargewicht M zu bestimmen, so muß das g Molekül dieses Körpers ebenfalls die Gefrierpunktserniedrigung $18{,}4^0$ bewirken. Wenn nun m g dieses Körpers, in 100 g Wasser gelöst, die Gefrierpunktserniedrigung d hervorruft, so beträgt sie für 1 g desselben $\frac{d}{m}$ und muß für das Molekulargewicht M

$$= \frac{d}{m} \cdot M = 18{,}4^0$$

sein; daraus ergibt sich

$$M = \frac{18{,}4}{d} \cdot m.$$

Man wird also in 100 g Wasser m (1—5) g des Körpers lösen und nun mit Hilfe eines sehr feinen Thermometers, das nach $0{,}01^0$ abzulesen erlaubt, den Gefrierpunkt feststellen und

dadurch d finden, dann läßt sich nach obiger Gleichung M berechnen. Die Lösung darf dabei nicht zu konzentriert sein und der betreffende Körper muß unzersetzt löslich sein.

Ganz entsprechende Gesetze wie für die Gefrierpunktserniedrigung gelten für die Siedepunktserhöhung eines Lösungsmittels durch gelöste Körper.

Lösen wir in 100 g Wasser 12,5 g Zucker, so beträgt die Siedepunktserhöhung

$$0{,}194^0;$$

lösen wir 2 . 12,5 g Zucker in 100 g Wasser, so ist die Siedepunktserhöhung 2 . 0,194°; die Siedepunktserhöhung ist demnach proportional der gelösten Zuckermenge.

1 g Rohrzucker würde daher den Siedepunkt um $\frac{0{,}388^0}{25}$ und das Grammmolekül Zucker (342 g) um $\frac{0{,}388}{25} \,.\, 342^0 = 5{,}3^0$ erhöhen, falls für so konzentrierte Lösungen das Gesetz noch Gültigkeit hätte.

Dieser Wert heißt die molekulare Siedepunktserhöhung für Wasser. Der genaue Wert ist 5,2°. Das Grammmolekül irgend einer andern Substanz, in 100 g Wasser gelöst, würde die gleiche Siedepunktserhöhung bewirken. Andern Lösungsmitteln kommen gleichfalls konstante molekulare Siedepunktserhöhungen, aber von anderem Werte zu. Ganz ähnlich wie aus der Gefrierpunktserniedrigung kann aus der Siedepunktserhöhung eines Lösungsmittels das Molekulargewicht bestimmt werden.

Löst man z. B. von einem Körper, dessen Molekulargewicht M bestimmt werden soll, m g in 100 g Wasser auf und ermittelt nun mit Hilfe eines feinen Thermometers den Siedepunkt und damit die Siedepunktserhöhung d, so haben wir ganz entsprechende Beziehungen wie bei der Gefrierpunktserniedrigung:

$$\frac{d}{m} \,.\, M = 5{,}2,$$

also $M = 5{,}2 \,.\, \frac{m}{d}$.

Man kann auf diese Weise durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung die Molekulargewichte gelöster Substanzen ermitteln, was besonders wertvoll für solche Verbindungen ist, die sich nicht unzersetzt in den dampfförmigen Zustand überführen lassen. Die dabei erhaltenen

Werte sind in der Regel nur annähernde. Die gelösten Substanzen dürfen zu diesem Zweck nicht chemisch auf das Lösungsmittel einwirken und müssen sich unverändert in der Lösung befinden.

Wie aus der Dampfdichte das Molekulargewicht gasförmiger Körper oder solcher Stoffe, die sich unzersetzt in den gasförmigen Zustand überführen lassen, ermittelt werden kann, wurde schon früher erwähnt.

Elektrolytische Dissoziation.

Wiederholt wurde in den vorhergehenden Ausführungen hervorgehoben, daß die Übereinstimmung des osmotischen Druckes mit dem Gasdruck nur dann völlig zutrifft, wenn der betreffende Körper ohne Veränderung in Auflösung geht. Bei Anwendung von Wasser ist dies häufig nicht der Fall, besonders nicht beim Auflösen von Salzen, Basen und Säuren oder überhaupt sogenannter Elektrolyte.

Wird 0,01 g Mol. Rohrzucker in 100 g Wasser gelöst, so wird der Siedepunkt des Wassers um 0,052^0 erhöht. Man sollte nun nach den erwähnten Regelmäßigkeiten über die Siedepunktserhöhung erwarten, daß 0,01 g Mol. irgend eines Salzes, einer Base oder Säure, in 100 g Wasser gelöst, dieselbe oder doch annähernd dieselbe Erhöhung des Siedepunktes hervorrufen würde, dies ist aber, namentlich bei verdünnten Lösungen, nicht der Fall.

0,01 g Mol. Chlorkalium in 100 g Wasser gelöst, bewirkt eine Siedepunktserhöhung von 0,097^0, also eine fast doppelt so große wie das 0,01 g Mol. Zucker. Ähnliche oder noch stärkere Erhöhungen des Siedepunktes treten bei entsprechenden Lösungen anderer Salze oder bei solchen von Basen oder Säuren ein. Die Siedepunktserhöhung ist aber nur von der Zahl der Moleküle, nicht von ihrer Art bedingt. Man kann daher zu der Ansicht kommen, daß in der obigen Chlorkaliumlösung doppelt so viele Moleküle enthalten seien wie in der entsprechenden Zuckerlösung. Daher muß beim Auflösen eine Veränderung, eine Vermehrung der Molekülanzahl stattgefunden haben, die Moleküle des Chlorkaliums müssen gespalten worden sein und die Spaltstücke müssen sich verhalten wie selbständige Moleküle. Um diese und auch noch andere hier nicht weiter aufzuführende Erscheinungen zu erklären, nimmt man die elektrolytische Dissoziation an. Darnach spaltet sich das Chlorkalium beim Auflösen in Wasser mehr

oder weniger vollständig in elektrisch geladene, frei bewegliche Teilchen, die man Ionen (von ión wandernd [griech.]) nennt und die sich wie Moleküle verhalten müssen. Man nimmt an, daß sich das Chlorkalium in positiv geladene Kaliumteilchen, $\overset{+}{K}$ oder $\dot{K}$, und negativ geladene Chlorteilchen, $\overset{-}{Cl}$ oder Cl′, spalte, daß also $\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{Cl}$ die Ionen des Chlorkaliums sind, die sich wie Moleküle verhalten, aber nicht für sich isolierbar sind. Sie sind auch nicht identisch mit den Kalium- und mit den Chloratomen. Erst wenn die Kaliumionen entladen werden, gehen sie in die Kaliumatome über und ebenso die Chlorionen in Chloratome. Wenn nun in einer verdünnten wässrigen Lösung die Moleküle des Chlorkaliums in der erwähnten Weise gespalten sind, so ist gleichsam die Zahl der Moleküle verdoppelt worden. Dadurch wird auch verständlich, daß diese Chlorkaliumlösung eine fast doppelt so große Siedepunktserhöhung zeigt wie eine entsprechende Zuckerlösung, da die Zuckermoleküle beim Auflösen eine solche Spaltung nicht erleiden. Ähnlich verhalten sich andere Salze sowie Basen und Säuren oder allgemein **Elektrolyte**, d. h. Substanzen, welche mit Wasser eine den elektrischen Strom leitende Lösung geben, während sie für sich außer im geschmolzenen Zustande den elektrischen Strom nicht leiten. Die Elektrolyte werden daher zu Leitern der Elektrizität, wenn sie in einer Lösung in die Ionen gespalten sind. Die Fähigkeit des Wassers, eine solche Spaltung zu bewirken, bezeichnet man als seine dissoziierende Kraft. Nicht jedes Lösungsmittel bewirkt eine elektrolytische Dissoziation, so wirkt Äthylalkohol viel weniger dissoziierend, der Grad der Dissoziation in einer wässrigen Lösung ist von dem Grade der Verdünnung, von der Temperatur und von der chemischen Natur des Elektrolyten abhängig. Das positiv geladene Ion wird als Kation, das negativ geladene als Anion bezeichnet.

Die Säuren scheinen in Lösungen in Wasserstoff- und Säurerestionen gespalten zu sein:

HCl in $H^{\cdot}$ . . . Cl' oder $H^{\cdot} + Cl'$
HNO_3 „ $H^{\cdot}$ . . . NO_3' „ $H^{\cdot} + NO_3'$
H_2SO_4 „ $2H^{\cdot}$ . . . SO_4'' „ $2H^{\cdot} + SO_4''$
Kationen Anionen

Der saure Charakter ist nach dieser Theorie bedingt durch

die H-Ionen, je mehr solche Ionen in der Volumeinheit auftreten, desto stärker ist die Säure.

Entsprechend scheinen die Basen in verdünnter wässriger Lösung in Hydroxyl- und Metallionen gespalten zu sein:

$NaOH$ in $Na^{\cdot}$ . . . OH'
$Ca(OH)_2$ „ $Ca^{\cdot\cdot}$ . . . $2\,OH'$.

Die Stärke der Base wird bedingt durch die Anzahl der OH-Ionen im gleichen Volumen der Lösung. Bei der Auflösung der Salze in Wasser tritt scheinbar Spaltung in Säurerest- und in Metallionen ein; statt der Metallionen können auch Radikalionen auftreten:

KCl in $K^{\cdot} + Cl'$
NH_4Cl „ $NH_4^{\cdot} + Cl'$
$Ca(NO_3)_2$ „ $Ca^{\cdot\cdot} + 2\,NO_3'$
Na_2SO_4 „ $Na^{\cdot} + NaSO_4'$ und $2\,Na^{\cdot} + SO_4''$.

Die Anzahl der Punkte oder Striche bedeutet die Anzahl der betreffenden Ladungseinheiten, die übereinstimmen mit der Zahl der Valenzen.

Die Salzbildung aus Säure und Base vollzieht sich in wässriger Lösung nach dieser Theorie folgendermaßen.

$$Na^{\cdot} + OH' + Cl' + H^{\cdot} = Na^{\cdot} + Cl' + H_2O.$$

Die Hydroxylionen der Base vereinigen sich mit den Wasserstoffionen der Säure zu Wasser, da dieses als Nichtleiter nur äußerst wenig dissoziiert ist, während die Metall- und Säurerest-Ionen unverändert bleiben.

Nochmals ist hervorzuheben, daß diese Anschauungen nur für verdünnte Lösungen Gültigkeit haben.

Elektrolyse. Wird ein elektrischer Strom durch einen in Wasser gelösten Elektrolyten geleitet, so wandern die Kationen mit dem Strom nach der Kathode, die Anionen gegen den Strom zur Anode, indem sie von den mit entgegengesetzter Elektrizität geladenen Elektroden angezogen werden. Hier geben sie ihre Elektrizität ab, werden entladen und gehen dadurch in Atome bezw. Atomgruppen oder Moleküle über, die entweder abgeschieden werden oder die sich mit dem Wasser oder mit der Substanz der Elektrode umsetzen, wie nachstehende Beispiele es erläutern.

1. Schwefelsäure:

$$2\,H^{\cdot} + SO_4''$$

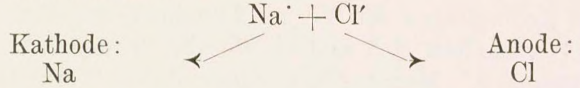
Kathode: ← → Anode:
H_2 SO_4

SO_4 wirkt dann auf das Wasser ein:

$$SO_4 + H_2O = SO_4H_2 + O.$$

Es entsteht also an der Anode Schwefelsäure, und Sauerstoff entweicht. Als sichtbare Endprodukte entstehen Wasserstoff und Sauerstoff, die primär auftretende SO_4-Gruppe geht sogleich wieder in Schwefelsäure über. Die früher erwähnte Elektrolyse des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers ist daher nicht der primäre Vorgang.

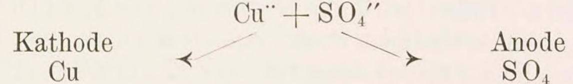
2. Chlornatrium:



Das an der Kathode primär entstehende Natrium wirkt aber in bekannter Weise auf das Wasser ein, es entsteht Wasserstoff und Natriumhydroxyd, während das an der Anode sich bildende Chlor entweicht, vorausgesetzt, daß es nicht auf die Substanz derselben einwirkt.

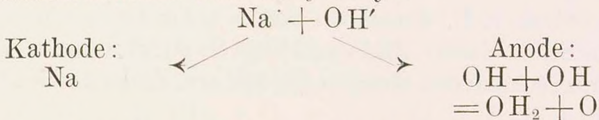
Leiten wir dagegen durch geschmolzenes Chlornatrium den elektrischen Strom, so treten die primär gebildeten Stoffe für sich auf, nämlich Natrium an der Kathode, Chlor an der Anode.

3. Kupfersulfat:



Der an der Anode zunächst auftretende Schwefelsäurerest wird dann mit dem Wasser Schwefelsäure und Sauerstoff bilden, daher treten als Endprodukte Kupfer und Sauerstoff auf.

4. Geschmolzenes Natriumhydroxyd:



An der Kathode entsteht metallisches Natrium, an der Anode primär die Hydroxylgruppe, die aber sogleich in Sauerstoff und Wasser zerfällt. Aus diesen Beispielen folgt, daß gelöste oder geschmolzene Metallsalze durch den elektrischen Strom primär in der Art zersetzt werden, daß sich das Metall an der Kathode, der Säurerest an der Anode abscheidet, analog verhalten sich Metallhydroxyde, nur scheidet sich bei diesen an der Anode primär die Hydroxylgruppe ab. Dieses Verhalten ist sehr wichtig für die Gewinnung verschiedener Metalle. Die Lösungen der Säuren verhalten sich bei der Elektrolyse analog wie wässrige Metallsalzlösungen, statt des Metalls wird an der Kathode Wasserstoff abgeschieden.

Besteht in dem 3. Beispiel die Anode aus einem Kupferstreifen oder einer Kupferplatte, so wird der abgeschiedene Säurerest (SO_4), statt auf Wasser, auf das Kupfer wirken und dasselbe auflösen, indem sich Kupfersulfat bildet. An der Kathode wird metallisches Kupfer abgeschieden, an der Anode dagegen Kupfer aufgelöst. Es hat den Anschein, als würde das Kupfer von der Anode zur Kathode wandern. Ist das Kupfer an der Anode unrein, so bleiben unter bestimmten Bedingungen die Verunreinigungen ungelöst zurück.

Ähnlich verhalten sich andere Metalle in den betreffenden Metallsalzlösungen. Man benützt daher dieses Verhalten öfter zur Gewinnung reiner Metalle (Raffinieren).

Gesetze von Faraday. Nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation besteht die Elektrolyse darin, daß von der Kathode die positiv, von der Anode die negativ geladenen Ionen angezogen und entladen werden. Da nun jedes Ion mit einer bestimmten Elektrizitätsmenge geladen ist, welche seiner Valenz entspricht, so ist auch zu seiner Entladung eine ebenso große Menge entgegengesetzter Elektrizität erforderlich. Es wird durch jedes Ion eine bestimmte Elektrizitätsmenge durch die Flüssigkeit befördert. Daher wird die Menge der durch einen elektrischen Strom abgeschiedenen Stoffe eine bestimmte sein, sie entspricht dem einen Faradayschen Gesetz: Ein und derselbe Strom scheidet in derselben Zeit in verschiedenen Elektrolyten solche Mengen der Elemente oder Atomgruppen aus, daß sie im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte (= Atomgewicht, geteilt durch die Wertigkeit des betreffenden Elements) stehen.

Leitet man z. B. denselben Strom während der gleichen Zeit urch eine Silbernitrat-, Zink- und Kupfersulfatlösung, so verhalten i ch die abgeschiedenen Mengen des Silbers, Zinks und Kupfers wie $\frac{0\,7,9}{1} : \frac{65,4}{2} : \frac{63,6}{2}$.

Die Elektrizitätsmenge, womit die Ionen geladen sind und welche sie durch die Lösung befördern, beträgt für jedes Grammäquivalent (z. B. für 1,008 g H oder 35,45 g Cl*) eines Ions = 96510 Coulomb. 1 Amp. scheidet daher in 1 Sek. $\frac{107,9^*}{96510}$ g = 0,001118 g Silber ab.

Ein zweites Faradaysches Gesetz lautet: Die bei der Elektrolyse in der Zeiteinheit abgeschiedenen Substanzmengen sind den Stromstärken proportional.

---

* Atomgewichte auf O = 16 bez.

A. Leichtmetalle.

Alkalimetalle.

Sie sind einwertig, bei gewöhnlicher Temperatur weich und schmelzen bei niederer Temperatur. Die Alkalimetalle haben große Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden und zersetzen das Wasser sehr energisch, daher können sie nicht gediegen in der Natur vorkommen. Ihre Hydroxyde sind bei höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig und äußerst leicht in Wasser löslich, ebenso sind fast alle ihre Salze, auch die Karbonate und Phosphate, löslich. Von dem Ammonium können nur die angeführten Eigenschaften der Salze in Betracht kommen.

Unter dem Namen Alkali verstand man in früheren Zeiten die Karbonate obiger Metalle, später die Hydroxyde und betrachtete letztere als Elemente, bis Davy 1807 daraus durch den galvanischen Strom die Metalle selbst abschied.

Kalium, K^{I}, (39,1) 39.

Vorkommen. Das Kalium kommt in der Natur als Chlorid und als Silikat vor. Letzteres ist mit anderen kieselsauren Salzen verbunden besonders in den Feldspatarten enthalten. Durch Verwittern derselben kommen Kaliumsalze in den Ackerboden, wo sie von den Pflanzen aufgenommen werden. Alle Landpflanzen brauchen Kaliumsalze als Nährstoff.

Darstellung. Das Metall wird durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumhydroxyd erhalten; ferner, indem man ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kalium und Kohle in einer eisernen Retorte (einem Zylinder), die mit einer Vorlage versehen ist, stark erhitzt. Dabei findet folgender Prozeß statt:

$$K_2CO_3 + C_2 = K_2 + 3CO.$$

Das entstandene Kalium verdampft und verdichtet sich in der flach taschenförmigen Vorlage aus Eisenblech (Fig. 3), während das Kohlenoxyd aus einer schlitzförmigen Öffnung der Vorlage entweicht. Ist die Vorlage nach einiger Zeit mit Kalium gefüllt, so taucht man sie in Steinöl, öffnet sie nach dem Erkalten und kratzt das Kalium heraus. Durch eine wiederholte Destillation wird es gereinigt.

Eigenschaften. Das Kalium ist ein glänzendes, silberweißes Metall, das, der Luft ausgesetzt, rasch seinen Glanz verliert, indem es sich mit dem Sauerstoff verbindet; daher muß

man es unter Steinöl (einer Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff) oder in Wasserstoff in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es wachsweich, läßt sich kneten und schneiden; bei 62,5° schmilzt es und siedet bei 757°. Sein spezifisches Gewicht beträgt 0,875 bei 13°. Wird

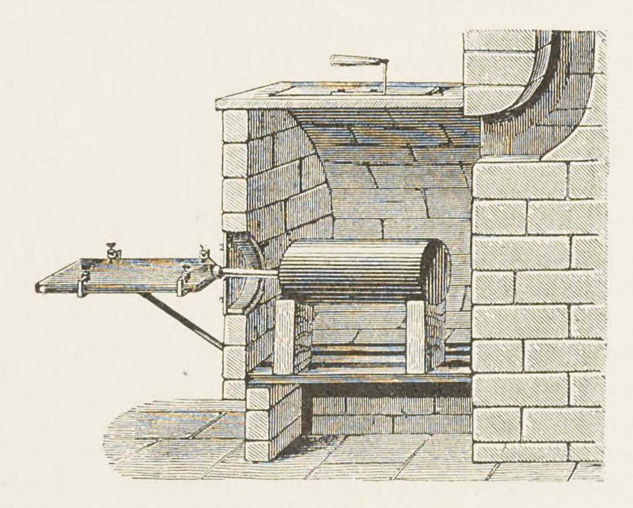


Fig. 3.

es unter Luftzutritt erhitzt, so verbrennt es mit violetter Flamme zu verschiedenen Kaliumoxyden. Das Wasser zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft nach folgender Gleichung:

$$K + HOH = KOH + H.$$

Die Temperatur wird hierbei so stark erhöht, daß sich der freigewordene Wasserstoff entzündet und verbrennt. Mit demselben verbrennt auch etwas Kalium, weshalb die Flamme violett gefärbt ist. (Wegen des schließlich eintretenden, explosionsartigen Umherspritzens des entstandenen Kaliumhydroxyds ist das Gefäß mit einem großen Trichter zu bedecken.)

Anwendung. Das Kalium wird im chemischen Laboratorium als Reduktionsmittel verwendet.

Verbindungen des Kaliums.

Kaliumoxyd, Kali, K_2O, und **Kaliumhydroxyd, Kalihydrat, Ätzkali,** KOH. Wird Kalium in trockener Luft verbrannt, so entsteht namentlich Kaliumperoxyd, KO_2. Kaliumoxyd,

K_2O, kann erhalten werden durch Erhitzen von Kaliumnitrat und metallisches Kalium unter Luftabschluß. Dasselbe verbindet sich sehr energisch mit Wasser zu Kaliumhydroxyd. Dargestellt wird das letztere, indem man eine nicht zu konzentrierte Lösung von kohlensaurem Kalium (1 : 12) in einem eisernen Kessel mit Kalkmilch (Calciumhydroxyd mit Wasser angerührt) kocht. Es bildet sich dann unlösliches kohlensaures Calcium und lösliches Kaliumhydroxyd:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2KOH.$$

Nach dem Absetzen des Calciumkarbonats wird die Lösung davon getrennt, in eisernen Gefäßen zur Trockene eingedampft und der Rückstand bis zum Schmelzen erhitzt. Das geschmolzene Ätzkali gießt man entweder in Stangenformen oder Platten. Letztere werden nach dem Erstarren in Stücke zerschlagen.

Das Kaliumhydroxyd wird heutzutage besonders durch Elektrolyse wässeriger Chlorkaliumlösungen gewonnen.

Das Atzkali bildet eine weiße, blättrig bis strahlig kristallinische Masse. In Wasser löst es sich unter starkem Erwärmen sehr leicht auf. Diese Lösung heißt Kalilauge. Beim Liegen an der Luft zieht es begierig Feuchtigkeit und Kohlensäureanhydrid an und geht nach und nach in Kaliumkarbonat über. Das Kaliumhydroxyd ist eine der stärksten Basen, seine Lösung greift die Haut an, wirkt ätzend auf dieselbe und macht sie schlüpfrig. Beim Erhitzen bis zur Glühhitze zersetzt es sich nicht. Man wendet das Atzkali besonders im chemischen Laboratorium als starke Base, manchmal in der Chirurgie als Ätzmittel und zur Herstellung von weichen Seifen an.

Kaliumsulfid, K_2S, und **Kaliumhydrosulfid,** KSH. Das Kaliumsulfid wird erhalten, wenn man ein Gemenge von Kaliumsulfat und Kohle bei Luftabschluß glüht:

$$K_2SO_4 + 2C = 2CO_2 + K_2S.$$

Es bildet eine hellrot gefärbte Masse, die leicht in Wasser löslich ist.

Leitet man in Kalilauge bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff ein, so erhält man eine Lösung von Kaliumhydrosulfid:

$$KOH + SH_2 = KSH + OH_2.$$

Es ist eine Base wie das Kaliumhydroxyd. Das Kalium bildet mit dem Schwefel noch andere Verbindungen, sogenannte Polysulfide, wie K_2S_3, K_2S_5. Das Kaliumtrisulfid bildet einen wesentlichen Bestandteil der sogenannten Schwefelleber, die

durch Zusammenschmelzen von 2 Gew.-Tl. Kaliumkarbonat mit 1 Gew.-Tl. Schwefel erhalten wird. Dieselbe bildet eine leberbraune Masse und findet in der Medizin Anwendung. In Wasser ist sie löslich.

Chlorkalium oder **Kaliumchlorid,** KCl. In sehr verdünntem Zustande kommt dasselbe aufgelöst im Meerwasser vor. Dann tritt es auch fest, in Würfeln kristallisiert als Sylvin auf, der meistens das Steinsalz begleitet. Mit Chlormagnesium verbunden, bildet es den Karnallit, $KCl \cdot MgCl_2 + 6H_2O$, der einen wesentlichen Bestandteil der sogenannten Abraumsalze von Staßfurt bildet. Auch kommt es mit Magnesiumsulfat verbunden als Kainit, $MgSO_4 \cdot KCl + 3H_2O$, vor, der gleichfalls in den Abraumsalzen enthalten ist.

Das Chlorkalium wird besonders aus dem Karnallit dargestellt, indem man denselben mit heißem Wasser behandelt. Er löst sich dann auf, zerfällt aber dabei in seine Bestandteile, und beim Erkalten scheidet sich das Chlorkalium in Kristallen aus, während das äußerst leicht lösliche Chlormagnesium aufgelöst bleibt. Das Chlorkalium hat große Ähnlichkeit mit dem Chlornatrium; es kristallisiert in Würfeln, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in heißem leichter als in kaltem. Es bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung von Kaliumhydroxyd, -karbonat, -nitrat und -chlorat. Ferner benützt man es in der Landwirtschaft als Düngemittel. Für letzteren Zweck verwendet man häufig nicht das reine Salz, sondern den Kainit.

Jodkalium, Kaliumjodid, KJ, wird erhalten durch Auflösen von Jod in Kalilauge. Dabei geht derselbe Prozeß vor sich wie bei der Einwirkung von überschüssigem Chlor auf heiße Kalilauge; es entsteht Jodkalium und jodsaures Kalium. Die Lösung wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand erhitzt, wodurch das jodsaure Kalium in Sauerstoff und Jodkalium zersetzt wird. Das Jodkalium kristallisiert in weißen oder farblosen Würfeln, ist in Wasser sehr leicht löslich und wird besonders in der Medizin und Photographie verwendet.

Kaliumkarbonat, kohlensaures Kalium, Pottasche, K_2CO_3. Diese Verbindung kommt besonders in der Asche der Landpflanzen vor. Die letzteren nehmen aus dem Boden verschiedene Kaliumsalze als Nährstoffe auf, die in der Pflanze vornehmlich in die Kaliumsalze organischer Säuren verwandelt werden Beim Verbrennen zersetzen sich dieselben, indem Kaliumkarbonat entsteht. In der Asche kommt außerdem noch eine Reihe

anderer Salze vor, wie Chloride und Sulfate, ferner die unlöslichen Karbonate und Silikate des Calciums und Magnesiums. Früher wurde fast alle Pottasche aus der Asche von Landpflanzen, besonders aus der Holzasche, dargestellt; heutzutage geschieht dies nur noch in waldreichen Gegenden. Es wird die Asche in Bottichen mit doppeltem Boden, von denen der obere durchlöchert und mit Stroh bedeckt ist, mit wenig Wasser behandelt, ausgelaugt, wobei sich vorzugsweise das kohlensaure Kalium auflöst. Die erhaltene Lösung wird dann in eisernen Kesseln eingedampft, wodurch man unreine oder rohe Pottasche erhält. Diese enthält auch noch Chloride und Sulfate des Kaliums und Natriums, sowie verschiedene organische Substanzen, welche ihr eine graue bis braune Färbung verleihen. Wird die rohe Pottasche unter Luftzutritt erhitzt, so verbrennt die organische Substanz und die Farbe wird weiß; man erhält so die calcinierte Pottasche. Wird letztere mit wenig Wasser behandelt, so bleiben die Beimengungen größtenteils zurück und durch Abdampfen der Lösung erhält man die gereinigte Pottasche. Je öfter dieses Verfahren wiederholt wird, desto reiner wird dieselbe. Heutzutage stellt man die größte Menge der Pottasche aus dem Chlorkalium dar, wobei man ebenso verfährt wie bei der Gewinnung des Natriumkarbonats aus dem Chlornatrium nach dem Leblanc-Verfahren. Ganz reines Kaliumkarbonat stellt man aus reinem Weinstein dar. Derselbe ist saures weinsaures Kalium. Wird er geglüht, so entstehen als Rückstand Kohle und kohlensaures Kalium neben einer Reihe flüchtiger Produkte. Aus dem Rückstand wird das Kaliumkarbonat mit Wasser ausgezogen und die Lösung eingedampft.

Die Pottasche bildet in der Regel eine weiße, bröcklige bis körnige Masse, auch kann sie in Kristallen erhalten werden. Sie löst sich sehr leicht in Wasser auf (112 Teile in 100 Teilen Wasser bei 20^0). An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und zerfließt. Ihre Lösung schmeckt laugenhaft und reagiert stark alkalisch. Die schwache Kohlensäure kann gleichsam die stark basischen Eigenschaften des Kaliumhydroxyds nicht ganz neutralisieren. Benützt wird die Pottasche in der Glasfabrikation zu den Kaligläsern, zur Darstellung von Kalium und Kaliumhydroxyd und im Haushalt zum Waschen. Man verwendet aber im letzten Falle nicht die reine Pottasche, sondern die Lösung, welche man erhält, indem man Holzasche auf einem Tuch mit Wasser übergießt (Lauge).

Salpetersaures Kalium, Kaliumnitrat, Kaliumsalpeter oder **Salpeter,** KNO_3. Salpetersaures Kalium kommt in Ostindien, Ungarn und Ägypten als Auswitterung des Bodens vor. Es bildet sich dort unter Mitwirkung von Mikroorganismen durch Verwesen stickstoffhaltiger organischer Substanzen, wie von Tierexkrementen, die in den Boden gelangen, bei Gegenwart von kohlensaurem Kalium. Das so entstandene Kaliumnitrat ist aber mit Calcium- und Magnesiumnitrat vermengt. Die salpeterhaltige Erde wird mit Wasser ausgelaugt, wobei sich die Nitrate lösen, und die Lösung mit einer geeigneten Menge von kohlensaurem Kalium versetzt, wodurch unlösliches Calcium- und Magnesiumkarbonat und Kaliumsalpeter entstehen:

$$Ca(NO_3)_2 + K_2CO_3 = CaCO_3 + 2KNO_3.$$

Die Lösung wird dann bis zur Kristallisation eingedampft und der ausgeschiedene Salpeter durch Umkristallisieren gereinigt (indischer Salpeter). Früher wurden große Mengen von Salpeter gewonnen, indem man den eben beschriebenen Prozeß in den sogenannten Salpeterplantagen künstlich nachahmte. Heutzutage geschieht dies nur noch in geringem Maße. Man mengt stickstoffhaltige Substanzen, wie Abfälle von Schlächtereien, mit Bauschutt, Holzasche etc., und bildet daraus im Freien Haufen, die, vor Regen geschützt, von Zeit zu Zeit mit Jauche übergossen werden. Es geht dann ein ähnlicher Prozeß wie an den natürlichen Fundstätten vor sich, den man zwei bis drei Jahre andauern läßt. Die salpetersauren Salze ziehen sich an die Oberfläche der Haufen. Diese wird hinweggenommen, mit Wasser ausgelaugt und weiter ähnlich verfahren wie oben. Die größte Menge von Kaliumsalpeter stellt man jetzt aus dem Natriumsalpeter, der in großen Quantitäten in der Natur vorkommt, her. Zu einer heiß gesättigten Auflösung von Natriumsalpeter setzt man die entsprechende Menge von Chlorkalium, dann findet folgende Umsetzung statt:

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl.$$

Da das entstandene Chlornatrium in der Hitze kaum löslicher ist, wie bei gewöhnlicher Temperatur, so scheidet es sich aus der heißen Lösung größtenteils im festen Zustande ab und kann entfernt werden, während der Kaliumsalpeter, der in heißem Wasser viel leichter löslich ist als in kaltem, in Lösung bleibt. Durch teilweises Eindampfen werden noch weitere Mengen von Chlornatrium ausgeschieden. Läßt man hierauf die Lösung unter Umrühren erkalten, so scheidet sich der Salpeter als Kristall-

pulver aus. Um die letzten Reste des Chlornatriums zu entfernen, wird der ausgeschiedene Salpeter mit einer kalt gesättigten Salpeterlösung ausgewaschen, die keinen Salpeter mehr, wohl aber Chlornatrium auflöst.

Der Kaliumsalpeter bildet durchsichtige bis weiße prismatische Kristalle des rhombischen Systems oder ein kristallinisches Pulver. Er ist in Wasser leicht löslich (bei 20^0 lösen 100 Tl. Wasser 31 Tl. Salpeter), in heißem viel leichter als in kaltem. Beim ruhigen und langsamen Abkühlen einer solchen Lösung scheidet er sich in prismatischen Kristallen aus. Der Salpeter hat einen salzig-kühlenden Geschmack. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur schmilzt er und zersetzt sich unter Abgabe von Sauerstoff, er wirkt daher stark oxydierend; Kohle, Schwefel etc. verbrennen deshalb sehr lebhaft in geschmolzenem Salpeter (verpuffen).

Er wird verwendet zum schwarzen Schießpulver und zu Feuerwerkssätzen, ferner in der Medizin und als Oxydationsmittel. Auch zum Einpökeln des Fleisches wird er benützt, doch darf er dabei nur mit Vorsicht und in geringer Menge angewendet werden, da er gesundheitsschädlich ist.

Das schwarze Schießpulver ist ein inniges Gemenge von Salpeter, Kohle und Schwefel, das in größere oder kleinere Körner geformt wird. Das Gewichtsverhältnis, in welchem die Bestandteile miteinander gemengt werden, ist je nach der Pulversorte etwas verschieden, im allgemeinen treffen auf 75 Tl. Salpeter 15 Tl. Kohle und 10 Tl. Schwefel. Beim Verbrennen des Pulvers bilden sich Gase, die im Augenblick des Abbrennens einen etwa 2500mal größeren Raum einnehmen als das verbrannte Pulver. Darauf beruht seine Wirkung. Sollte man nach der Zusammensetzung des Pulvers auch etwa erwarten, daß bei seiner Verbrennung folgender Prozeß stattfinde:

$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + N_2 + 3CO_2,$$

so entspricht dies doch nicht der Wirklichkeit. Zwar bestehen die Pulvergase vornehmlich aus Stickstoff und Kohlendioxyd, aber der Rückstand nicht aus Schwefelkalium, wie die Gleichung ausdrückt, sondern aus Kaliumsulfat und -karbonat. Es enthält den zur Verbrennung nötigen Sauerstoff in sich selbst und verbrennt daher auch bei Luftabschluß. Das rauchlose oder rauchschwache Pulver besteht der Hauptsache nach aus einer Art Schießbaumwolle. Die Erfindung des Schießpulvers wird ge-

wöhnlich dem Mönch Berthold Schwarz (1320) zugeschrieben, aber wohl mit Unrecht, da historisch feststeht, daß schon vor jener Zeit das Schießpulver bekannt war.

Kaliumnitrit, KNO_2 (s. salpetrige Säure).

Chlorsaures Kalium, Kaliumchlorat, KO_3Cl. Seine Bildung und Eigenschaften wurden schon bei der Chlorsäure erwähnt. Bei seiner Darstellung im großen leitet man das Chlor statt in Kaliumhydroxyd, weil $^5/_6$ desselben in Chlorkalium verwandelt werden, in billigere Kalkmilch und führt das entstandene chlorsaure Calcium durch Zusatz von Chlorkalium in chlorsaures Kalium über:

$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl = 2KClO_3 + CaCl_2.$$

Das Chlorcalcium ist äußerst leicht löslich in Wasser, während das schwerer lösliche Kaliumchlorat sich in weißen Kristallblättchen ausscheidet. Meistens wird es jetzt durch Elektrolyse von Chlorkalium bei höherer Temperatur erhalten. Die Zelle, welche die Chlorkaliumlösung enthält, wird durch eine poröse Scheidewand, Diaphragma, in zwei Abteilungen getrennt. Das an der Kathode entstehende Kaliumhydroxyd wird an die Anode geleitet, wo dann das frei werdende Chlor unter Chloratbildung darauf einwirkt. Häufiger wird ohne Anwendung eines Diaphragmas durch Elektrolyse einer warmen Chlorkaliumlösung Kaliumchlorat gewonnen. Das Kaliumchlorat wird zur Herstellung des Sauerstoffs, ferner in der Feuerwerkerei und als Oxydationsmittel benützt. Warum bei seiner Handhabung große Vorsicht nötig ist, wurde schon bei der Chlorsäure hervorgehoben.

Schwefelsaures Kalium, Kaliumsulfat, K_2SO_4, wird durch Erhitzen von Chlorkalium mit Schwefelsäure dargestellt. Es bildet weiße Kristalle, die in Wasser nur mäßig löslich sind (12 Tl. in 100 Tl.). Man benützt es zur Gewinnung von Alaun und Pottasche.

Kieselsaures Kalium, Kaliumsilikat. Dieses Salz kommt mit andern kieselsauren Salzen verbunden in vielen Mineralien, besonders im Kaliumfeldspat, vor. Hierher gehört auch das Kaliumwasserglas, das meistens die Formel $K_2Si_4O_9$ besitzt. Es wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 45 Tl. Quarzpulver, 30 Tl. Pottasche und 3 Tl. Kohlenpulver. Durch die Kohle wird die Bildung des kieselsauren Kaliums befördert. Seine Verwendung ist dieselbe wie die des Natriumwasserglases.

Die flüchtigen Kaliumverbindungen sind dadurch besonders ausgezeichnet, daß sie die farblose Flamme violett färben. Dieses Verhalten kann benützt werden, um Kaliumsalze, wenn sie nicht mit verschiedenen andern Metallsalzen vermengt sind, zu erkennen. Man bringt sie am Ohr eines reinen ausgeglühten Platindrahtes in die farblose Flamme. Ferner geben sie, mit einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, einen gelben, schweren kristallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, $PtCl_4 . 2KCl = PtCl_6K_2$.

Natrium. Na^I, 23.

Vorkommen. In großer Menge und sehr verbreitet kommt dieses Metall in der Natur als Chlornatrium vor; ferner tritt es als Nitrat und in geringerer Menge als Sulfat auf. Aus dem Meerwasser, das verhältnismäßig reich an Chlornatrium ist, wird das Natrium von den Pflanzen aufgenommen; daher enthalten die Seepflanzen im Gegensatz zu den Landpflanzen besonders Natriumsalze.

Darstellung. Das Natrium wird in ganz ähnlicher Weise wie das Kalium dargestellt. Heutzutage gewinnt man es aber vorzugsweise aus Natriumhydroxyd, indem man dasselbe im geschmolzenen Zustand der Elektrolyse unterwirft.

Eigenschaften. Das Natrium sieht wie das Kalium aus und hat ähnliche Eigenschaften. Sein spezifisches Gewicht ist 0,973 bei 13,5°. Es schmilzt bei 95,6° und siedet bei 877°. Das Wasser zersetzt es nicht so lebhaft wie das Kalium. Wird es auf Wasser geworfen, so entweicht der entstandene Wasserstoff ohne sich zu entzünden.

Anwendung. Das Natrium wird häufig, besonders als Natriumamalgam, zur Reduktion, ferner zur Darstellung anderer Metalle und organischer Verbindungen benützt.

Verbindungen des Natriums.

Natriumoxyd, Natron, Na_2O, und **Natriumhydroxyd, Ätznatron,** $NaOH$, werden in derselben Weise gewonnen wie die entsprechenden Kaliumverbindungen und haben ähnliche Eigenschaften. Außer als starke Base im Laboratorium wird das Natriumhydroxyd (Seifenstein) besonders zur Herstellung der harten Seifen benützt.

Natriumsuperoxyd, Na_2O_2, wird erhalten, wenn man Natrium bei etwa 300° in trockener und kohlendioxydfreier Luft verbrennt. Es bildet ein gelblichweißes Pulver und wird als

Oxydationsmittel benützt. Mit kaltem Wasser oder kalten verdünnten Säuren behandelt, entsteht Wasserstoffsuperoxyd:

$$Na_2O_2 + 2HCl = 2NaCl + O_2H_2.$$

Daher wird das Natriumsuperoxyd auch als Bleichmittel verwendet.

Mit Schwefel und mit Schwefel und Wasserstoff bildet das Natrium ganz ähnliche Verbindungen wie das Kalium.

Natriumchlorid, Chlornatrium (Kochsalz), NaCl. Diese Verbindung kommt in großer Menge in der Natur vor und bildet das Ausgangsmaterial für fast alle Natrium- und Chlorverbindungen. Aufgelöst ist es im Meerwasser enthalten (durchschnittlich etwa 2,5%), ferner in geringer Menge in fast jedem Quellwasser. Quellwasser, das größere Mengen von Chlornatrium enthält, nennt man eine Sole. Ferner kommt es fest in ausgedehnten Lagern in der Erdrinde vor und heißt dann Steinsalz. Dasselbe kristallisiert im regulären System und zwar fast nur in Würfeln, ferner tritt es körnig bis faserig kristallinisch auf. Es ist vollkommen nach Würfeln spaltbar, durchsichtig bis undurchsichtig, farblos und verschieden gefärbt, besonders rötlich, gelblich bis bräunlich, braun bis schwarz. Diese Färbungen rühren von verschiedenen Beimengungen, wie Eisenverbindungen, Ton und Kohlenstoffverbindungen (bituminösen Substanzen) her. Es hat Glasglanz, sein spezifisches Gewicht ist 2,2; H = 2. In Wasser löst es sich leicht, es besitzt einen salzigen Geschmack. In den Lagern wird es namentlich von Ton, Gips und kohlensaurem Calcium begleitet. In Bayern kommt es vor bei Berchtesgaden; dieses Lager erstreckt sich nach Hallein, Hall, Ischl und Aussee in Österreich. Dann kommt Steinsalz vor bei Staßfurt, Schöningen und Schönbeck bei Magdeburg, Sperenberg bei Berlin (Bohrloch 1300 m, Temperatur 49°), Schwäbisch-Hall, Friedrichshall (Württemberg), ein großes Steinsalzlager ist das von Wieliczka in Galizien. Auch in andern Ländern kommen bedeutende Steinsalzlager vor. Das Chlornatrium wird gewonnen:

1. aus Steinsalz.

Selten ist dasselbe so rein, daß man es direkt verwenden kann, meistens muß es einer Reinigung unterworfen werden. Zu diesem Zweck legt man in dem Bergwerk selbst Wasserbehälter an, wodurch das salzhaltige Gestein ausgelaugt wird, während die unlöslichen Beimengungen, wie Ton, Gips etc. zurückbleiben.

Die erhaltene Lösung oder gesättigte Sole wird dann in flachen Pfannen in den Salinen eingedampft. Während des Eindampfens kristallisiert das Chlornatrium in Form kleinerer oder größerer Würfel aus, die sich zu Boden setzen und auf den schiefliegenden Rand der Pfanne gekrückt werden, so daß die noch anhängende Mutterlauge wieder in die Pfanne zurückfließen kann. Hierauf wird das Kochsalz noch getrocknet. Die Verunreinigungen sammeln sich immer mehr in der Mutterlauge an, so daß diese von Zeit zu Zeit entfernt werden muß. Man benützt sie zu Bädern oder stellt daraus auch minderwertiges Salz, besonders Düngesalz, her.

2. aus Solquellen.

Die natürlichen Solen sind selten so reich an Chlornatrium, daß es sich lohnen würde sie direkt durch künstliche Wärme zu verdampfen. Man sättigt sie meist mit Steinsalz, nur vereinzelt werden sie heutzutage noch gradiert, d. h. die Lösung wird in großer Oberfläche der Luft ausgesetzt, wodurch ein Teil des Wassers möglichst rasch verdunstet. Zwischen einem Holzgerüst wird aus Dornenreisig eine Wand oder Mauer aufgeführt, längs derselben läuft oben ein Bassin hin, in welches die Sole durch Pumpen gehoben wird; durch seitliche Öffnungen fließt sie dann auf das Dornenreisig und tröpfelt unter vielfältiger Verteilung herunter in das untere Bassin, in dem die Dornenwand steht. Dadurch verdunstet das Wasser rasch und die Lösung wird reicher an Chlornatrium. Verschiedene Verunreinigungen, wie Gips, Calciumkarbonat, scheiden sich auf den Dornen ab und überziehen dieselben als Dornenstein. Ein Teil des Chlornatriums gelangt als feiner Staub in die Luft, welche die Gradierwerke umgibt, auch bildet sich dabei etwas Ozon, weshalb die Umgebung derselben häufig von Brustkranken aufgesucht wird. Ist die Sole mehr als 20grädig oder -lötig, d. h. sind in 100 Tl. derselben über 20 Tl. Chlornatrium enthalten, so wird sie wie die künstlich hergestellte Sole versotten; andernfalls wird das Gradieren wiederholt.

3. aus dem Meerwasser.

Besonders geschieht dies in südlichen Ländern. Man leitet das Meerwasser in von dem Meer abgeschlossene Bassins und läßt es darin durch Sonnenwärme verdunsten (Salzgärten). Das so erhaltene Chlornatrium ist in der Regel mit geringen Mengen von Chlorcalcium und Chlormagnesium verunreinigt; es besitzt daher einen etwas bitteren Geschmack und ist ziemlich zerfließlich (Meer- oder Seesalz).

Das Chlornatrium kristallisiert, wie schon erwähnt, in Würfeln, die sich häufig treppenförmig zu hohlen, vierseitigen Pyramiden zusammenlagern. Es löst sich in heißem Wasser kaum leichter als in kaltem. Bei 4° lösen 100 Tl. Wasser 35,8 Tl. Chlornatrium, bei 100° etwa 39 Tl. auf. Bei höherer Temperatur schmilzt es und verflüchtigt sich schließlich. Beim Kristallisieren schließt es gerne in Hohlräumen Mutterlauge ein. Wird daher Kochsalz erhitzt, so werden die Kriställchen durch den gebildeten Dampf zersprengt, es findet ein Verknistern statt. Im ganz reinen Zustand ist es an der Luft nicht zerfließlich, enthält es aber auch nur sehr geringe Mengen von Chlormagnesium oder Chlorcalcium, so zieht es an feuchter Luft Wasser an. Das Chlornatrium ist eine der wichtigsten chemischen Verbindungen. Es wird verwendet zur Darstellung von Natriumhydroxyd, -sulfat und -karbonat, dann von Chlor und Salzsäure, als unentbehrliches Gewürz für Menschen und Tiere. Für die Tiere wendet man das steuerfreie Viehsalz an, das aus dem reinen Kochsalz erhalten wird durch Vermengen mit etwas Eisenoxyd und Wermut (oder Heuabfällen). (Der Mensch braucht jährlich etwa 8 kg Kochsalz.)

Das Chlornatrium wird ferner verwendet zum Einsalzen von Fleisch, Fischen, Butter, um diese haltbarer zu machen, zu konservieren.

Natriumsulfat, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, heißt im kristallisierten Zustand auch Glaubersalz. Es kommt vor in verschiedenen Mineralquellen (Karlsbad, Marienbad), in Solquellen, im Meerwasser und in Ablagerungen (bei Tiflis, Tomsk in Sibirien). Dargestellt wird es aus dem Chlornatrium durch Erhitzen mit Schwefelsäure und ist im wasserfreien Zustande ein Zwischenprodukt der Sodafabrikation. Es bildet wasserklare prismatische Kristalle, die leicht in Wasser löslich sind. Sein Geschmack ist salzig-bitter und kühlend, es wirkt abführend. Beim Liegen an der Luft verlieren die Kristalle Wasser und verwittern zu einem weißen Pulver. Es wird in der Medizin benützt und das wasserfreie Salz (Sulfat schlechtweg) in der Glasfabrikation und zur Sodagewinnung.

Natriumthiosulfat s. Thioschwefelsäure.

Kohlensaures Natrium, Natriumkarbonat, Soda, $Na_2CO_3 + 10H_2O$. Das kohlensaure Natrium kommt in einigen Mineralwässern und in den sogenannten Natronseen Ägyptens vor, aus denen es sich zeitweise ausscheidet. Früher wurde die Soda aus

der Asche der Seepflanzen in ähnlicher Weise dargestellt, wie man die Pottasche aus der Asche der Landpflanzen gewinnt. Heutzutage stellt man sie aus dem Chlornatrium her und zwar:

1. nach dem Leblanc-Verfahren,
2. „ „ Ammoniaksodaverfahren,
3. durch Elektrolyse.

1. Nach dem Leblanc-Verfahren wird das Chlornatrium zuerst in schwefelsaures Natrium, das auch kurzweg als Sulfat bezeichnet wird, übergeführt. Zu diesem Zweck wird es anfangs bei niederer, hierauf bei höherer Temperatur mit Schwefelsäure behandelt, wobei nacheinander folgende Prozesse stattfinden:

$$\text{I. } NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl.$$
$$\text{II. } NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl.$$

Es werden dieselben in einem sogenannten Muffelofen, wie er in Fig. 4 oben im Vertikal-, unten im Horizontalschnitt ab-

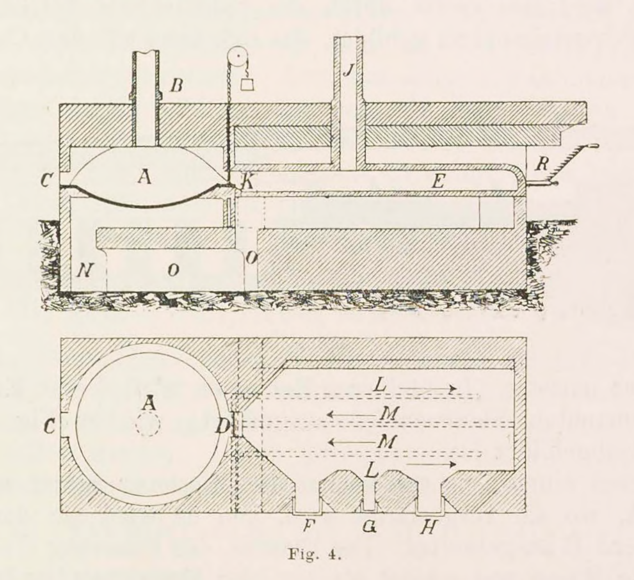


Fig. 4.

gebildet ist, durchgeführt, der erste Prozeß in der gußeisernen Schale A, von da wird dann das Produkt nach Aufziehen des Schiebers D in den geschlossenen Raum, die Muffel, E gekrückt. Dieselbe ist aus Ton und wird direkt von der Flamme umspült; es vollzieht sich bei höherer Temperatur der zweite Prozeß. Durch die verschließbaren Öffnungen F, G, H wird das fertige

Sulfat herausgezogen. Das durch die Abzüge B und J entweichende Salzsäuregas wird als Nebenprodukt gewonnen. Man leitet das Gas zunächst durch eine Reihe von Steinzeuggefäßen, die teilweise mit Wasser gefüllt, hierauf von unten durch Türme, welche mit säurefesten Steinen ausgestellt sind, über welche Wasser herunterfließt. Auf diese Weise wird aller Chlorwasserstoff absorbiert und man gewinnt nebenbei Salzsäure.

Das erhaltene Sulfat wird dann mit Kohle und kohlensaurem Calcium (gepulvertem Kalkstein) in geeigneten Verhältnissen gemengt und geglüht. Dabei finden nacheinander folgende zwei Prozesse statt:

$$\text{I. } Na_2SO_4 + C_2 = Na_2S + 2CO_2.$$
$$\text{II. } Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3.$$

Gegen Ende des Prozesses tritt auch Kohlenoxyd auf, das aber durch die Einwirkung überschüssiger Kohle auf das Calciumkarbonat entsteht.

Es wird also zuerst durch die reduzierende Wirkung der Kohle Schwefelnatrium gebildet, das sich dann mit dem Calcium-

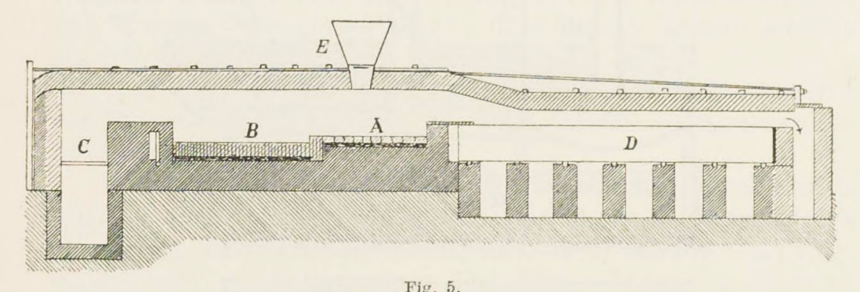


Fig. 5.

karbonat umsetzt. In kleineren Betrieben wird dieses Erhitzen in sogenannten Flammenöfen ausgeführt, wie in Fig. 5 ein solcher abgebildet ist.

Durch einen Trichter kommt die Mischung zuerst auf den Herd A, wo sie vorgewärmt wird, von da wird sie dann auf dem Herd B ausgebreitet. Die Flamme der Feuerung C streicht über die Masse und erhitzt sie bis zum Erweichen, wobei die angeführten Prozesse stattfinden. (D ist eine flache eiserne Pfanne, in welcher Sodalösung durch die abziehenden Gase konzentriert wird.) Nach Vollendung des Prozesses wird durch seitliche Öffnungen der Inhalt des Herdes B herausgezogen. Das so erhaltene Produkt bildet die Rohsoda, die neben Natriumkarbonat vorzugsweise noch Schwefelcalcium, außerdem aber

auch noch andere Substanzen, wie Calciumoxyd, Kohle, noch unverändertes Natriumsulfat etc., enthält. Wird dieselbe mit Wasser behandelt, so löst sich das kohlensaure Natrium auf, während das sehr schwer lösliche Schwefelcalcium zurückbleibt. Die Lösung wird eingedampft; während des Eindampfens scheidet sich Natriumkarbonat mit einem Molekül Wasser in kleinen Kristallen aus. Wird diese Ausscheidung erhitzt, so erhält man die wasserfreie oder calcinierte Soda. Wird sie dagegen in wenig heißem Wasser aufgelöst, so scheidet sich beim Erkalten die Soda in wasserklaren Kristallen ab, die man als Kristallsoda bezeichnet. Der beim Behandeln der Rohsoda mit Wasser unlöslich bleibende Teil heißt Sodarückstand. In demselben befindet sich sämtlicher Schwefel, der in Form von Schwefelsäure in den Betrieb eingeführt wurde. Nach verschiedenen Verfahren wird daraus wieder Schwefel gewonnen.

2. Der Ammoniaksodaprozeß beruht darauf, daß sich saures Ammonkarbonat und Chlornatrium in das verhältnismäßig schwer lösliche saure Natriumkarbonat und das viel leichter lösliche Chlorammonium umsetzen. Aus dem sauren Natriumkarbonat wird dann durch Erhitzen das neutrale Salz erhalten. Eine konzentrierte Chlornatriumlösung wird in eisernen Zylindern zunächst mit gasförmigem Ammoniak gesättigt; dann leitet man unter Druck Kohlendioxyd ein. Hierbei finden nacheinander folgende Prozesse statt:

$$\text{I. } NH_3 + CO_2 + H_2O = (NH_4)HCO_3.$$
$$\text{II. } NaCl + (NH_4)HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Das entstandene saure Natriumkarbonat scheidet sich in kleinen Kristallen auf durchlöcherten Querböden, die sich in den Zylindern befinden, aus und kann durch Waschen mit Wasser rein erhalten werden. Durch Erhitzen auf höhere Temperatur erhält man daraus wasserfreies Natriumkarbonat:

$$\text{III. } 2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Die erhaltene wasserfreie Soda wird entweder als solche benützt oder durch Umkristallisieren aus Wasser in Kristallsoda verwandelt. Aus dem beim Prozeß entstehenden Chlorammonium gewinnt man wieder Ammoniak, so daß dasselbe nicht verloren geht. Auch das nebenbei auftretende Kohlendioxyd wird wieder verwendet. Das hauptsächlichste Nebenprodukt ist das Chlorcalcium, welches bei der Zersetzung des Chlorammoniums erhalten wird.

3. Endlich wird Soda in geringer Menge elektrolytisch dargestellt. Wie schon früher erwähnt, entsteht beim Durchleiten des galvanischen Stromes durch eine Chlornatriumlösung an der Kathode Natriumhydroxyd und an der Anode Chlor. Wird die Lösung durch eine poröse Scheidewand, ein sogenanntes Diaphragma, in Kathoden- und Anodenraum getrennt, so wird sich im ersteren das Natriumhydroxyd, das mittels Kohlendioxyd in Soda übergeführt wird, im letzteren Chlor ansammeln, welches zur Chlorkalkfabrikation dient. Meist wird die hierbei erhaltene Lösung von Natriumhydroxyd durch Abdampfen auf festes Ätznatron verarbeitet.

Das Natriumkarbonat bildet entweder ein weißes Pulver, wenn wasserfrei, oder durchsichtige, monokline Kristalle. Beim Liegen an der Luft verwittern letztere, indem sie Kristallwasser bis auf ein Molekül verlieren und mehlig werden. In Wasser sind sie leicht löslich, in heißem viel leichter als in kaltem (60 Tl. in 100 Tl. Wasser bei 14^0; 445 Tl. bei 104^0). Die Lösung reagiert alkalisch und schmeckt laugenhaft. Das Natriumkarbonat wird zur Gewinnung von Natrium und Natriumhydroxyd, in der Glasfabrikation, wegen der fettlösenden Wirkung im Haushalt zum Waschen etc. verwendet.

Natriumbikarbonat, doppeltkohlensaures Natrium, $NaHCO_3$, wird bei der Ammoniaksodafabrikation als Zwischenprodukt erhalten. Außerdem wird es dargestellt durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf eine Auflösung des neutralen Karbonats oder besser auf verwitterte Kristallsoda:

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2NaHCO_3.$$

Es ist in Wasser schwerer löslich als das neutrale Karbonat ($^{11}/_{100}$). Beim Zusammenkommen mit Säuren entwickelt sich daraus verhältnismäßig viel Kohlendioxyd. Es wird verwendet zu moussierenden Getränken, Brausepulver (mit Weinsäure oder Weinstein), dann in der Medizin. Natriumbikarbonat kommt auch in manchem Mineralwasser vor (Selters).

Natriumnitrat, Chilisalpeter, $NaNO_3$, kommt in großen Lagern im nördlichen Chile vor, in geringerer Menge in Kalifornien und Texas. Er ist dort vermengt mit andern Salzen, wie Chlornatrium, und wird durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Er kristallisiert in durchsichtigen, würfelähnlichen Rhomboedern (daher auch kubischer Salpeter). In Wasser ist er leicht löslich und schmeckt salzig-kühlend. An der Luft zieht er Feuchtigkeit an. Benützt wird er zur Darstellung des Kaliumsalpeters und

der Salpetersäure, ferner in der Landwirtschaft als Düngemittel, weil die Pflanzen seinen Stickstoff leicht aufnehmen.

Natriumphosphat, Na_2HPO_4, wird erhalten, wenn man Phosphorsäure mit kohlensaurem Natrium neutralisiert. Es bildet durchsichtige Kristalle, die in Wasser leicht löslich sind.

Natriumborat, Borax, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, kommt in einigen Seen Tibets und Kaliforniens vor und scheidet sich daraus in säulenförmigen Kristallen ab, die durch eine Verunreinigung an der Oberfläche grau und fettig sind. Sie kommen als Tinkal in den Handel. Durch Umkristallisieren erhält man daraus reines borsaures Natrium oder Borax. Derselbe wird auch aus Borsäure und Soda dargestellt. Er kristallisiert in weißen bis farblosen Kristallen und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Wird er erhitzt, so bläht er sich sehr stark auf und verliert dabei das Kristallwasser, schließlich schmilzt er zu einer glasähnlichen Masse (Boraxglas). Im geschmolzenen Zustande hat er die Fähigkeit, verschiedene Metalloxyde mit charakteristischer Färbung aufzulösen, daher wird er benützt zum Erkennen von Metallen (Boraxperle). Ferner dient er beim Löten der Metalle um die zu lötenden Metallflächen frei von Oxyd und vollständig metallisch zu erhalten, dann zur Darstellung von Glasuren und Emaillen.

Natriumsilikat. Dasselbe kommt mit andern kieselsauren Salzen verbunden häufig in Mineralien vor, wie im Natriumfeldspat. Auch das künstlich hergestellte Natriumwasserglas ist kieselsaures Natrium von der Formel $Na_2Si_4O_9$. Es wird ganz ähnlich wie die entsprechende Kaliumverbindung erhalten, indem 45 Tl. Quarz, 23 Tl. Soda und 3 Tl. Kohle zusammengeschmolzen werden. Es bildet eine amorphe, durchsichtige bis durchscheinende, glasähnliche Masse. Beim Kochen mit Wasser geht es allmählich in Lösung und bildet dann im konzentrierten Zustande eine dickliche Flüssigkeit. Man benützt es, um leicht entzündliche Körper, wie Holz, Tapeten etc., schwerer verbrennlich zu machen, indem sie mit Wasserglaslösung getränkt oder öfter überstrichen werden, ferner als Kitt für Glas und Porzellan, zum Fixieren von Wandgemälden auf Mörtelgrund (Stereochromie) und im Haushalt zum Waschen, ähnlich wie Soda.

Fast alle Natriumsalze sind in Wasser löslich; besonders ausgezeichnet sind die flüchtigen Natriumsalze durch die intensive Gelbfärbung der farblosen Flamme, woran man sie erkennen kann.

Von den seltenen Metallen, die hierher gehören, sei nur das Lithium, Li, erwähnt. Verbindungen desselben kommen ziemlich verbreitet, aber nur

in geringer Menge vor; sie sind enthalten in einigen Mineralien und manchem Mineralwasser. Die flüchtigen Lithiumsalze färben die farblose Flamme schön rot.

Ammonium, $(NH_4)^I$.

Diese Atomgruppe bildet ein metallähnliches Radikal, das für sich nicht dargestellt werden kann, dagegen sind seine Salze wohlbekannt. Dieselben entstehen durch Verbindung des Ammoniaks mit der betreffenden Säure und zeigen in ihrem Verhalten und in ihrer Kristallform die größte Ähnlichkeit mit den Kaliumsalzen, sie sind damit isomorph (s. Mineralogie). Das metallähnliche Verhalten der Ammoniumgruppe folgt besonders auch aus der Tatsache, daß sie mit Quecksilber ein Amalgam bildet, was nur von Metallen bekannt ist. Man erhält dasselbe, wenn man etwa zweiprozentiges Natriumamalgam (durch Zusammenbringen von Natrium mit ganz schwach erwärmtem Quecksilber in einer Reibschale dargestellt) mit einer konzentrierten Chlorammoniumlösung übergießt; an die Stelle des Natriums tritt dann das Ammonium:

$$Hg_x Na + (NH_4)Cl = NaCl + Hg_x(NH_4).$$

(Der Index x soll andeuten, daß nicht eine bestimmte chemische Verbindung vorliegt.)

Das Natriumamalgam schwillt bis zum 20fachen Volumen an, indem sich das Ammoniumamalgam bildet. Dieses stellt eine weiche, butterähnliche, graue Masse dar. Nach kurzer Zeit zersetzt es sich in folgender Weise:

$$Hg_x(NH_4) = Hg_x + NH_3 + H.$$

Verbindungen des Ammoniums.

Ätzammoniak, Salmiakgeist. Die Auflösung des Ammoniaks in Wasser verhält sich in vieler Hinsicht ähnlich wie Kaliumhydroxyd. Wir können daher darin die Verbindung $(NH_4)OH$, das Ammoniumhydroxyd, annehmen, obwohl diese für sich nicht bekannt ist, da sie äußerst leicht in Ammoniak und Wasser zerfällt (s. Ammoniak).

Ammoniumhydrosulfid, $(NH_4)SH$, und **Ammoniumsulfid** oder **Schwefelammonium,** $(NH_4)_2S$. Die erstere Verbindung wird in Lösung erhalten, indem man in Salmiakgeist Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einleitet:

$$\begin{array}{r|l} NH_4 & OH \\ SH & H \\ \hline \multicolumn{2}{c}{NH_4SH + H_2O.} \end{array}$$

Es ist, wie das Hydroxyd, eine Base. Wird das Ätzammoniak in zwei Hälften geteilt, die eine in Hydrosulfid verwandelt und dann die andere Hälfte des Hydroxyds hinzugefügt, so entsteht das Sulfid:

$$\begin{array}{l|l} (NH_4)S & H \\ (NH_4) & OH \\ \hline \multicolumn{2}{c}{(NH_4)_2S + H_2O.} \end{array}$$

Die anfangs farblose Lösung des Schwefelammoniums wird allmählich gelb, weil durch den Sauerstoff der Luft Oxydation und Bildung von mehrfach Schwefelammonium stattfindet. Es wird besonders zur Erkennung und Scheidung verschiedener Metalle benützt.

Ammoniumchlorid oder **Salmiak,** $(NH_4)Cl$, wird dargestellt, indem man das Ammoniak aus dem Gaswasser in Salzsäure leitet und zur Kristallisation eindampft. Das so erhaltene Kristallpulver ist in der Regel noch nicht rein; durch Sublimation wird der Salmiak rein erhalten. Er bildet dann eine durchscheinende Masse von zähem, strahlig kristallinischem Gefüge. In Wasser ist er leicht löslich, die Lösung besitzt einen scharfen salzigen Geschmack. Wird er erhitzt, so verflüchtigt er sich ohne zu schmelzen. In geringer Menge kommt er in den Kratern von Vulkanen vor. Benützt wird er zur Herstellung anderer Ammonverbindungen, ferner beim Löten der Metalle, in der Färberei und Medizin.

Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, wird erhalten, wenn man das Ammoniak aus dem Gaswasser in Schwefelsäure einleitet. Es bildet farblose Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. Wegen seines Stickstoffgehaltes wird es in der Landwirtschaft als Düngemittel verwendet; außerdem benützt man es zur Darstellung anderer Ammonsalze und um Gewebe, auch Holz, schwerer verbrennlich zu machen, indem sie mit einer Lösung von Ammoniumsulfat getränkt werden.

Ammoniumkarbonat, $(NH_4)_2CO_3$.*) Dasselbe wurde früher durch trockene Destillation von Knochen, Horn (Hirschhorn, weshalb es auch heutzutage noch Hirschhornsalz heißt) und

*) Das im Handel vorkommende Salz ist ein Gemenge von $(NH_4)HCO_3$ und $CO\begin{cases}NH_2\\O(NH_4)\end{cases}$, Ammoniumkarbamat, welches sich von der Karbaminsäure, $CO\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}$, ableitet.

andern stickstoffhaltigen organischen Substanzen erhalten. Jetzt erhält man es durch Sublimation eines Gemenges von Ammoniumsulfat und Calciumkarbonat. In der Vorlage sammelt sich das Ammonkarbonat als eine weiße, durchscheinende, kristallinische Masse an, die stark nach Ammoniak riecht und wechselnde Zusammensetzung hat. Beim Liegen an der Luft bleibt schließlich saures Ammonkarbonat, $(NH_4)HCO_3$, zurück. In Wasser löst es sich leicht auf. Schon bei etwa 60^0 verflüchtigt es sich. Man benützt es in der Medizin, im chemischen Laboratorium und zum Auflockern verschiedener Backwaren.

Ammoniumnitrat, $(NH_4)NO_3$, wird dargestellt durch Einleiten von Ammoniak in Salpetersäure und Abdampfen bis zur Kristallisation. Es kristallisiert in spießigen Kristallen, die in Wasser äußerst leicht löslich sind. Beim Erhitzen zerfällt es in Wasser und Stickoxydul. In größerer Menge wird es zu Sprengstoffmischungen verwendet.

Ammonium-Natriumphosphat, auch **Phosphorsalz** genannt, $(NH_4)NaHPO_4 + 4H_2O$, wird erhalten, indem man 6 Tl. kristallisiertes Natriumphosphat mit 1 Tl. Salmiak in 2 Tl. Wasser unter Erwärmen löst. Beim Erkalten kristallisiert das Salz aus und kann durch Umkristallisieren gereinigt werden. Erhitzt, verliert es Wasser und Ammoniak und geht in metaphosphorsaures Natrium über, das ähnlich wie Borax verschiedene Metalloxyde mit charakteristischer Farbe auflöst und daher wie dieser verwendet wird (Phosphorsalzperle).

Die Ammonium- oder Ammonsalze unterscheiden sich von den Salzen der übrigen Alkalimetalle wesentlich dadurch, daß sie beim Erhitzen flüchtig sind, wenn die betreffende Säure flüchtig ist; ist dagegen letztere nicht flüchtig, so bleibt entweder die Säure selbst oder ein Zersetzungsprodukt derselben zurück. Beim Übergießen mit Kalilauge entweicht Ammoniak, welches man am Geruch und an seiner Reaktion auf angefeuchtetes, gelbes Curcumapapier erkennt. Mit Platinchlorwasserstofflösung versetzt, geben sie einen ähnlichen Niederschlag wie Kaliumsalze, von Platinsalmiak, $PtCl_4 . 2NH_4Cl = PtCl_6(NH_4)_2$.

Aufgaben.

1. Es sollen 250 g Ätzkali dargestellt werden; wie viel Pottasche ist dazu nötig und wenigstens wie viel Calciumhydroxyd?
2. Wie viel Chlorkalium ist erforderlich um 100 kg Natriumsalpeter in Kaliumnitrat überzuführen?
3. Die Prozesse, welche bei der Darstellung des Kaliumchlorats aus Calciumhydroxyd stattfinden, sollen in Gleichungen ausgedrückt werden!
4. Wie viel Kristallsoda kann aus 50 kg Chlornatrium erhalten werden?
5. Wie viel wasserfreies Natriumkarbonat erhält man aus 100 g Natriumbikarbonat und wie viel Kohlendioxyd entweicht dabei?

6. Wie viel Steinsalz ist erforderlich um 25 kg Glaubersalz zu erhalten?
7. Aus Kaliumhydroxyd und Chlor sollen 500 g Kaliumchlorat dargestellt werden; wie viel Ausgangsmaterialien sind dazu erforderlich?

Erdalkalimetalle.

Unter Erden verstand man früher nichtmetallisch aussehende, in Wasser unlösliche und feuerbeständige Substanzen. Als man später erkannte, daß einzelne dieser Erden ähnlich wie die Alkalien Säuren neutralisieren, nannte man sie alkalische Erden oder Erdalkalien. Auch diese wurden längere Zeit als Elemente angesehen, bis Berzelius und Davy 1808 zeigten, daß es die Oxyde der Erdalkalimetalle sind. Letztere sind zweiwertig und verhalten sich zu Wasser und Luft wie die Alkalimetalle. Ihre Hydroxyde sind sehr starke Basen, die aber in Wasser viel schwerer löslich sind wie die der Alkalimetalle. Die gewöhnlichen Karbonate, Phosphate und Sulfate dieser Metalle sind in Wasser schwer oder unlöslich.

Calcium. Ca^{II}, (40,09) 40.

In der Natur kommt dieses Metall sehr verbreitet und in sehr großen Mengen, besonders als kohlensaures, schwefelsaures und phosphorsaures Salz, dann als kieselsaures Salz für sich oder mit andern Silikaten verbunden und als Fluorcalcium, vor.

Das Metall kann aus dem geschmolzenen Chlorid durch Elektrolyse erhalten werden. Es besitzt eine weiße Farbe und schmilzt bei 790°.

Verbindungen des Calciums.

Calciumoxyd, Ätzkalk, Kalk, gebrannter Kalk, CaO, und **Calciumhydroxyd, Kalkhydrat, gelöschter Kalk,** $Ca(OH)_2$. Das Calciumoxyd wird durch starkes Erhitzen des Calciumkarbonats erhalten, was man als Kalkbrennen bezeichnet. Das Karbonat zersetzt sich dabei in folgender Weise:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Will man reines Calciumoxyd darstellen, so muß man von reinem Karbonat, von reinem Marmor, ausgehen.

Die hierzu benützten Öfen können verschieden eingerichtet sein; entweder muß man nach jedem Brande den Ofen erkalten lassen, um das erhaltene Calciumoxyd herauszunehmen, oder es wird ununterbrochen geheizt und kann während des Brennens

unten der fertig gebrannte Kalk herausgenommen und oben wieder frisches Calciumkarbonat eingebracht werden. Erstere bezeichnet man als periodische, letztere als kontinuierliche Kalköfen. In den kontinuierlichen wird bedeutend an Brennmaterial erspart.

In dem periodischen Ofen, wie ihn Fig. 6 zeigt, wird unten in den ovalen Schacht aus größeren Kalksteinen ein Gewölbe gebaut und die kleineren Kalksteine darüber geschichtet. In dem Gewölberaum kommt das Heizmaterial (Holz, Torf) zur Verbrennung.

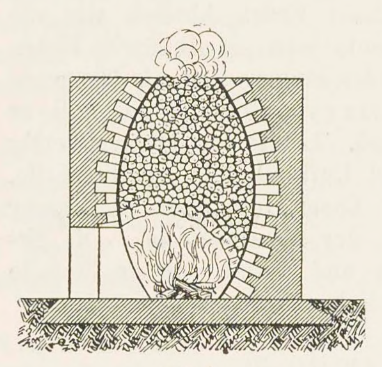


Fig. 6.

Bei dem kontinuierlichen Ofen, wie er in Fig. 7 abgebildet ist, befinden sich am untern Umfange mehrere Feuerungen a, deren Flammen in den mit Kalksteinen ausgefüllten Ofenschacht A schlagen. Bei e wird von Zeit zu Zeit der gar gebrannte Kalk herausgezogen und bei F werden dann wieder frische Kalksteine nachgefüllt.

Der gebrannte Kalk bildet eine weiße, poröse Masse, die an der Luft Wasser und Kohlensäureanhydrid anzieht und schließlich wieder in Calciumkarbonat übergeht; daher muß er in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Er ist auch bei den höchsten Temperaturen, die durch Verbrennung erzeugt werden können, unschmelzbar. Man benützt ihn deshalb zu Tiegeln, in denen Metalle bei sehr hohen Temperaturen geschmolzen werden

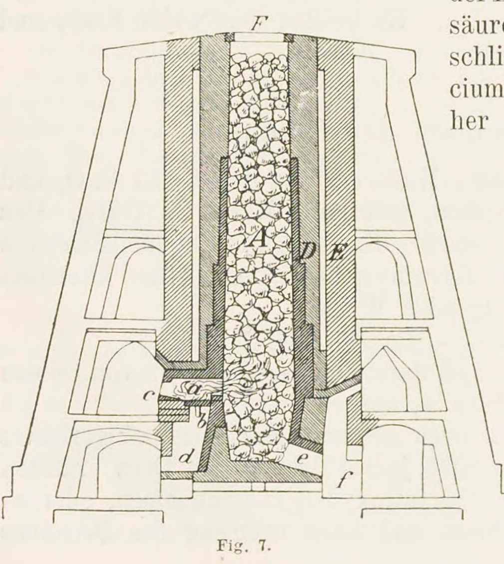


Fig. 7.

sollen. — Kommt er mit Wasser zusammen, so saugt er dasselbe zunächst auf und verbindet sich dann damit gemäß der Gleichung:

$$CaO + HOH = Ca(OH)_2.$$

Es entsteht also Calciumhydroxyd. Diesen Vorgang nennt man das Kalklöschen. Durch den hierbei stattfindenden Prozeß wird die Temperatur stark erhöht, so daß ein Teil des überschüssigen Wassers in Dampf übergeht. Der gebrannte Kalk zerfällt dabei zu Pulver und vergrößert sein Volumen. Wird gerade so viel Wasser angewendet, als zur Bildung von Hydroxyd nötig ist, so erhält man den gelöschten Kalk als trockenes Pulver. Benützt man eine größere Wassermenge, so erhält man Kalkbrei oder bei noch größeren Wassermengen Kalkmilch. Hätte man so viel Wasser angewendet, daß sich das entstandene Calciumhydroxyd darin auflöst, so würde man Kalkwasser erhalten haben. 1 Tl. $Ca(OH)_2$ braucht bei 15^0 583 Tl. Wasser zur Lösung, oder 1 Tl. CaO 770 Tl. Wasser. Das Calciumhydroxyd ist eine kräftige und die billigste Base. Es wird zur Darstellung von Alkalihydroxyden und von Ammoniak, dann in der Gerberei zum Enthaaren und in der Leuchtgasfabrikation benützt. Seine wichtigste Anwendung ist die zur Bereitung des Mörtels, der auch als Luftmörtel bezeichnet wird. Er ist ein Gemenge von Kalkbrei und Sand. Der in der Natur vorkommende Kalkstein, der zum Kalkbrennen benützt wird, ist mehr oder weniger mit andern Substanzen, wie Ton, kohlensaurem Magnesium, Quarz etc., vermengt. Von der Quantität und Art dieser Beimengungen sind auch die Eigenschaften des gebrannten und gelöschten Kalkes abhängig. War der Kalkstein sehr rein, so erhält man daraus einen gelöschten Kalk, der sich fettig anfühlt oder sogenannten fetten Kalk, welcher besonders geschätzt ist. War dagegen der Kalkstein ziemlich unrein, so wird der gebrannte Kalk beim Löschen sich viel weniger erhitzen, er wird sein Volumen weniger vergrößern und sich hernach körnig oder sandig anfühlen; man bezeichnet ihn dann als magern Kalk, der geringwertiger als der fette ist. Solche unreine Kalksteine geben bei starkem Erhitzen einen gebrannten Kalk, der, mit Wasser zusammengebracht, sich nicht mehr erwärmt; man nennt ihn dann totgebrannten Kalk. Es bilden sich in diesem Fall beim Brennen besonders kieselsaure Salze. Zur Herstellung des Mörtels werden dem Kalkbrei 2—3 R.-Tl. Sand, der möglichst frei von erdigen und lehmigen

Bestandteilen sein soll, hinzugemischt. Das Erhärten des Luftmörtels beruht darauf, daß das Calciumhydroxyd unter dem Einfluß des Kohlensäureanhydrids der Luft sich allmählich in Calciumkarbonat verwandelt:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Das entstandene Calciumkarbonat verkittet die Sandkörner und Bausteine. Da dieser Übergang in kohlensaures Calcium nur allmählich von außen nach innen stattfindet, so ist eine sehr lange Zeit nötig, bis er vollendet ist. Solange er stattfindet, wird die Mauer durch das dabei entstandene Wasser feucht erhalten. Außer dem Luftmörtel gibt es auch noch sogenannte Wassermörtel, die aus den Zementen hergestellt werden.

Calciumsulfid, CaS, wird erhalten, wenn man Calciumsulfat mit Kohle glüht. Wird es zuvor dem Sonnenlicht ausgesetzt, so leuchtet es im Dunkeln mit grünlich-bläulichem Lichte, es phosphoresziert und wird deshalb zu im Dunkeln leuchtenden Zifferblättern, Zündholzbehältern etc. benützt. In Wasser ist es unlöslich.

Calciumhydrosulfid, $Ca(SH)_2$, kann dargestellt werden, indem man Schwefelwasserstoff in Kalkmilch einleitet. In Wasser ist es leicht löslich und wird besonders zum Enthaaren von Häuten in der Gerberei angewendet.

Chlorcalcium, $CaCl_2 + 6H_2O$. In sehr verdünntem Zustande kommt es aufgelöst im Meerwasser vor. Man erhält es durch Auflösen von Marmor in Salzsäure und Eindampfen zur Kristallisation. Das durch stärkeres Erhitzen entwässerte Chlorcalcium zieht mit Begierde Wasser an, daher wird es zum Trocknen von Räumen und verschiedenen Gasen benützt.

Fluorcalcium, CaF_2. Diese Verbindung kommt als Mineral vor und heißt dann Flußspat. Derselbe kristallisiert meistens in Würfeln (vergl. Fig. 56, 60, 62, I. Teil), kommt aber auch kristallinisch und dicht vor. Seltener ist er farblos, häufig honiggelb, bläulich violett und grünlich gefärbt. Er besitzt Glasglanz, ist durchsichtig bis undurchsichtig und zeigt Fluoreszenz. $H = 4$, spezifisches Gewicht 3,2. Fluorcalcium kommt in geringer Menge in den Knochen und im Schmelz der Zähne vor. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Säuren. Benützt wird es besonders zur Herstellung der Fluorwasserstoffsäure und bei der Metallgewinnung.

Chlorkalk, Bleichkalk, $Ca{<}^{Cl}_{OCl}$. Derselbe ist als ein Doppelsalz der Salzsäure und der unterchlorigen Säure auf-

zufassen. In der Regel ist er noch vermengt mit Calciumhydroxyd und -karbonat. Er wird erhalten, indem man über zu Pulver gelöschtem Kalk, der sich in verschlossenen Kammern auf Etagen befindet, Chlor leitet. Dabei geht folgender Prozeß vor sich:

$$Ca<^{OH}_{OH} + Cl_2 = Ca<^{OCl}_{OH} + HCl = Ca<^{OCl}_{Cl} + H_2O.$$

Weil noch ein Teil des Calciumhydroxyds unverändert bleibt, so ist dies dem Doppelsalz beigemengt und verwandelt sich nach und nach in Karbonat. Der Chlorkalk bildet ein grau- bis gelblich-weißes Pulver, das in der Regel etwas feucht ist. Er besitzt einen eigentümlichen Geruch, der von unterchloriger Säure herrührt, die durch das Kohlensäureanhydrid der Luft frei wird. Er soll im Dunkeln aufbewahrt werden. Mit Wasser zusammengebracht löst er sich teilweise auf, wobei das Doppelsalz in Chlorcalcium und unterchlorigsaures Calcium zerfällt:

$$2\,Ca<^{OCl}_{Cl} = CaCl_2 + Ca(OCl)_2,$$

die sich dann in der Lösung befinden. Kommt Chlorkalk mit einer Säure, wie Schwefel-, Salz- oder Essigsäure, zusammen, so entwickelt sich Chlor:

$$CaOCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + Cl_2.$$

Je mehr Chlor hierbei aus einer bestimmten Menge von Chlorkalk entsteht, desto besser ist er. Er wird benützt zum Bleichen von Leinen, Baumwolle, Pflanzenfaser in der Papierfabrikation und als Desinfektionsmittel.

Calciumkarbonat, $CaCO_3$. Diese Verbindung kommt ungeheuer verbreitet und in sehr großen Mengen in den drei Naturreichen vor.

Im Mineralreich tritt sie in Form verschiedener Mineralien auf.

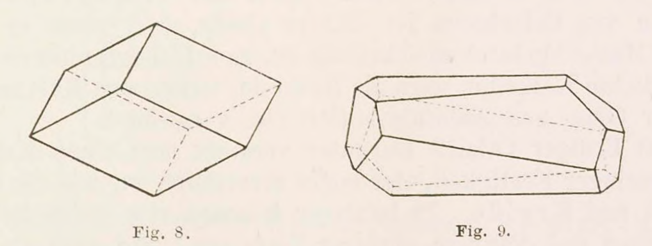


Fig. 8. Fig. 9.

1. **Calcit.** Derselbe kristallisiert hexagonal, häufig in Rhomboedern, Fig. 8 und 9 (vergl. Fig. 80 und 82, I. Teil), kommt aber

außerdem auch kristallinisch, dicht und erdig vor. Er ist vollkommen nach Rhomboedern spaltbar. Der Calcit ist farblos und verschieden gefärbt, durchsichtig bis undurchsichtig und besitzt Glasglanz. H = 3; spezifisches Gewicht 2,7. Er ist unschmelzbar, löst sich in Säuren mit Ausnahme der Schwefelsäure unter lebhaftem Brausen auf. Oft ist ein kleiner Teil des Calciums durch Magnesium, Eisen oder Mangan ersetzt. Je nach dem Aussehen bildet er eine Reihe verschiedener Mineralvarietäten:

a) **Kristallisierter Calcit.** Derselbe heißt auch Kalkspat. Besonders schön kommt er auf Island vor, und da an diesem zuerst die Doppelbrechung des Lichtes beobachtet wurde, heißt er isländischer Doppelspat.

b) **Kristallinischer Calcit.** Ist er fein- bis mittelkörnig kristallinisch, so bildet er den eigentlichen Marmor, der in der Bildhauerei und zur Wandverkleidung benützt wird. Namentlich schön kommt er vor bei Carrara in Italien, in Griechenland usw. Hierher ist auch Kalktuff, Tropfstein und Kalksinter zu rechnen. Diese bilden sich fortwährend durch Absatz von Calciumkarbonat aus Wasser. Tropfsteine entstehen, wenn kalkhaltiges Wasser von der Decke einer Höhle auf den Boden tropft, Kalktuff beim Herabfließen und Verdunsten von Wasser über Abhänge und Wände oder auch in Sümpfen zwischen Schilf; durch Verwesung der Pflanzenteile wird er porös, röhrig etc.

c) **Dichter Calcit.** Hierher gehört der gewöhnliche Kalkstein, der in großer Menge vorkommt, große Lager, Gebirge und ausgedehnte Gebirgsstöcke bildet. Oft ist er verunreinigt durch andere Bestandteile, wodurch er verschiedene Farben erhält. Solche dichte Kalksteine von schöner Färbung, die zugleich politurfähig sind, bezeichnet man als Marmor im weitern Sinn des Wortes, der häufig zu Tischplatten, Wandverkleidung usw. benützt wird. Auch der lithographische Stein von Solenhofen ist dichter Calcit, der, wenn er durch seine Masse hindurch gleichmäßig ist, zum Lithographieren dient. Der dichte Kalkstein wird als Baustein, ferner zum Kalkbrennen, in der Glas- und Sodafabrikation etc. verwendet.

d) **Erdiger Calcit.** Darunter versteht man einen Kalkstein von geringer Festigkeit, der leicht zerreiblich ist, wie die Bergmilch und Kreide. In letzterer kommen eine große Zahl von Gehäusen und Panzern niederer Tiere vor. Sie wird als Farb- und Schreibmaterial sowie als Putz- und Poliermittel verwendet.

2. **Aragonit.** Das ist kohlensaures Calcium, welches im

rhombischen System kristallisiert, vorzugsweise in säulenförmigen Kristallen. Es ist daher dimorph. In dieser Form scheidet sich das Calciumkarbonat besonders aus heißen Lösungen aus, daher enthalten die Erbsen- und Sprudelsteine, die sich aus heißen Quellen (Karlsbad) absetzen, vornehmlich Aragonit.

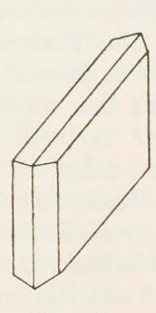
Calciumkarbonat kommt ferner in den Pflanzen und im Tierreich vor. Die Eier- und Austerschalen, Korallen, Perlen bestehen der Hauptsache nach aus kohlensaurem Calcium, auch in den Knochen ist es in geringer Menge enthalten. Endlich ist noch zu erwähnen, daß es sich im Quell-, Brunnen-, Flußwasser etc. aufgelöst befindet.

Künstlich erhält man Calciumkarbonat, indem man zu einer Calciumsalzlösung eine Auflösung von kohlensaurem Alkali hinzusetzt. Es scheidet sich dann als weißer Niederschlag aus:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaCl.$$

In reinem Wasser ist es unlöslich, löst sich aber in kohlensäurehaltigem als saures Salz, $Ca(HCO_3)_2$, auf weshalb es in jedem natürlichen Wasser, das durch kalkhaltigen Boden fließt, enthalten ist. Wird solches Wasser erhitzt, so entweicht ein Teil des Kohlensäureanhydrids, während sich unlösliches neutrales Karbonat ausscheidet. In Säuren ist es mit Ausnahme der Schwefelsäure unter Aufbrausen löslich.

Calciumsulfat, $CaSO_4$, kommt ebenfalls ziemlich verbreitet und in großen Mengen, wenn auch in viel geringeren als das Karbonat, in der Natur vor. Es tritt auf:



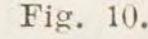


Fig. 10.

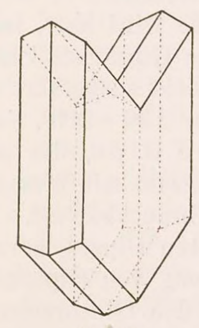


Fig. 11.

1. Mit zwei Molekülen Wasser verbunden als **Gips,** $CaSO_4 + 2\,H_2O$. Derselbe bildet monokline, tafel- oder säulenförmige Kristalle, die nach einer Richtung vollkommen spaltbar sind. Oft bildet er Zwillingskristalle (Fig. 10 und 11). Außerdem

tritt er körnig oder faserig kristallinisch und dicht auf. Er ist wasserhell oder verschieden gefärbt, durchsichtig bis undurchsichtig, besitzt Glasglanz, auf den Spaltflächen Perlmutterglanz. H = 2; spezifisches Gewicht = 2,5. Je nach seinem Aussehen unterscheidet man verschiedene Varietäten:

a) **Kristallisierter Gips;** er wird auch als Gipsspat bezeichnet. Ist derselbe farblos, durchsichtig und in Blättchen spaltbar, so wird er auch Fraueneis genannt.

b) **Kristallinischer Gips.** Ist er faserig kristallinisch, heißt er Fasergips, wenn körnig, weiß von Farbe und etwas durchscheinend: Alabaster, welcher in der Bildhauerei verwendet wird.

c) **Dichter Gips;** er bildet den gewöhnlichen Gipsstein.

Gips begleitet häufig das Steinsalz.

2. Wasserfrei und rhombisch kristallisiert bildet das Calciumsulfat den **Anhydrit.** Meistens ist derselbe körnig kristallinisch, rötlich bis bläulich gefärbt. H = 3,5; spezifisches Gewicht = 2,8. Er begleitet ebenfalls häufig das Steinsalz.

In geringer Menge aufgelöst kommt Gips in den meisten natürlichen Wässern vor. Setzt man zu einer nicht zu verdünnten Calciumsalzlösung Schwefelsäure oder die Lösung eines Sulfates, so entsteht ein weißer kristallinischer Niederschlag von Gips. Er löst sich bei 15° in 490 Tl. Wasser.

Beim Erhitzen auf 100—120° verliert er den größten Teil seines Wassers ($1^1/_2$ Mol.) und man erhält den gebrannten Gips. Wird letzterer mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, so verbindet er sich ziemlich rasch wieder mit Wasser und die Masse wird hart, indem sich lauter kleine, miteinander verwachsende Gipskriställchen bilden. Das Brennen des Gipses muß mit Vorsicht ausgeführt werden. Steigt dabei die Temperatur zu hoch, über 130—200°, so erhält man den sogenannten totgebrannten Gips, der alles Wasser verloren hat und sich nur sehr langsam mit Wasser verbindet, daher für viele Zwecke nicht mehr brauchbar ist. Auf dem eigentümlichen Verhalten des gebrannten Gipses beruht seine vorzüglichste Anwendung zur Darstellung von Gipsfiguren, Gipsabdrücken, zu den Stuckarbeiten, zu den Gipsbrettern, als Kitt und Gipsmörtel, zu den Gipsverbänden usw. Zu den Stuckarbeiten wird er mit Leimwasser, wodurch er härter wird als mit gewöhnlichem Wasser, und verschiedenen Farbmitteln angerührt. Ferner wird der Gips im gemahlenen Zustand in der Landwirtschaft als Düngemittel und als Mittel, um Ammoniakverluste bei der Fäulnis stickstoff-

haltigen Düngers zu verhindern, benützt. Mit dem hierbei entstehenden Ammonkarbonat setzt er sich in nicht flüchtiges Ammonsulfat und in Calciumkarbonat um.

Wie schon erwähnt, veranlassen die in dem natürlichen Wasser aufgelösten Calciumsalze sowie das Magnesiumkarbonat die Bildung des Kesselsteines; werden daher dieselben, bevor das Wasser in den Dampfkessel kommt, entfernt, so wird sein Entstehen ausgeschlossen sein. Teilweise wird dies erreicht, wenn man das Wasser vorher kurze Zeit zum Kochen erhitzt, wodurch die primären Karbonate sich zersetzen und die sekundären sich unlöslich als Pulver abscheiden. Gründlicher wird der Kesselsteinbildung vorgebeugt, wenn man eine dem aufgelösten Gips entsprechende Menge von Soda und so viel Calciumhydroxyd hinzusetzt, daß die Bikarbonate in neutrale verwandelt werden. Es werden dann die Calciumsalze und das Magnesiumbikarbonat als unlösliche neutrale Karbonate ausgefällt:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$
$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O.$$

Calciumnitrat, $Ca(NO_3)_2$, bildet sich oft in Mauern, wenn in dieselben stickstoffhaltige organische Substanzen, wie Harn in Viehställen, gelangen. Diese Substanzen werden durch niedere Organismen zersetzt und es entsteht salpetersaures Calcium (Mauersalpeter), welches sehr hygroskopisch ist und die Mauer feucht erhält (Mauerfraß). In größerer Menge wird es jetzt aus der synthetisch gewonnenen Salpetersäure erhalten.

Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$. Mit etwas Fluor- oder Chlorcalcium verbunden kommt es in der Natur als Apatit vor, der säulen- bis tafelförmige Kristalle des hexagonalen Systems bildet. Er besitzt starken Glasglanz und ist wasserhell oder häufiger grünlich und bläulich gefärbt. Ein körnig kristallinisches, dichtes bis erdiges Mineral von ähnlicher Zusammensetzung, aber unreiner, heißt Phosphorit. Derselbe ist gelblich bis bräunlich von Farbe und besitzt häufig eine traubige oder nierenförmige Gestalt. Aus diesen Mineralien kommt das Calciumphosphat durch Verwitterung in den Ackerboden und von da in die Pflanzen, die es als Nährstoff aufnehmen. Aus den Pflanzen gelangt es dann in die Knochen der Menschen und Tiere, worin es einen wesentlichen Bestandteil bildet. Die Knochenasche enthält etwa 80% dieses Salzes. Versetzt man die Lösung eines Calciumsalzes mit Natriumphosphatlösung, so entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag des Salzes $CaHPO_4$. Dieses und das vorige Salz

sind in Wasser unlöslich, aber löslich in Säuren. Im Gegensatz hierzu ist das primäre Salz, $Ca(H_2PO_4)_2$, in Wasser löslich. Wie schon bei der Phosphorsäure erwähnt, entsteht das letztere, wenn man das tertiäre oder sekundäre Phosphat mit einer entsprechenden Menge von Schwefelsäure behandelt. Es ist ein wesentlicher Bestandteil der sogenannten Superphosphate, die in ausgedehntem Maße als Düngemittel benützt werden. Auch in der sogenannten Thomasschlacke und in dem daraus dargestellten Thomasmehl, welches ebenfalls als Düngemittel verwendet wird, ist phosphorsaures Calcium mit Calciumoxyd enthalten.

Calciumsilikat kommt sowohl für sich als auch namentlich verbunden mit andern Silikaten in einer großen Zahl von Mineralien vor, wie in der Hornblende, im Augit etc. Ferner bildet das kieselsaure Calcium einen wesentlichen Bestandteil des Glases.

Calciumcarbid, CaC_2, (s. Acetylen).

Calciumcyanamid, sogen. **Kalkstickstoff,** $CaN\text{-}CN$, wird im großen gewonnen, indem man über stark erhitztes Calciumkarbid Stickstoff leitet:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C.$$

Es wird wie Natrium- und Calciumsalpeter als Düngemittel verwendet, da der darin enthaltene Stickstoff im Boden allmählich in Ammoniak und in Nitrat übergeht.

Die flüchtigen Calciumsalze sind dadurch ausgezeichnet, daß sie die farblose Flamme gelbrot färben. In der Auflösung eines Calciumsalzes erzeugt kohlensaures Natrium oder Ammonium einen weißen Niederschlag von Calciumkarbonat; oxalsaures Ammon gibt, auch in sehr verdünnten, neutralen oder mit Ammoniak neutralisierten Lösungen, einen weißen, feinpulverigen Niederschlag von oxalsaurem Calcium. Schwefelsäure erzeugt in nicht zu verdünnten Lösungen einen weißen Niederschlag von Gips.

Glas.

Nach Plinius soll dasselbe von Phöniziern zufällig entdeckt worden sein, es war aber schon viel früher den Ägyptern bekannt. Das Glas ist eine Verbindung von zwei oder mehreren Silikaten, deren Metalle verschiedenen Gruppen angehören. Es ist amorph und durchsichtig, von Wasser, Säuren (mit Ausnahme der Flußsäure) und Basen wird es nicht oder nur sehr wenig angegriffen. Einfache Silikate genügen diesen Anforderungen nicht; so ist Kalium- oder Natriumsilikat in Wasser löslich, Calciumsilikat ist zwar darin unlöslich, allein es wird von Säuren

zersetzt, ferner ist es kristallinisch und daher undurchsichtig. Das Glas besteht aus einem Alkalisilikat mit Calciumsilikat oder statt des letzteren mit Bleisilikat. Danach kann man die Glassorten in bleifreie und bleihaltige oder in Calcium- (Kalk-) und Bleigläser einteilen. Zu den Calciumgläsern gehören:

1. Kali- oder böhmisches Glas, auch Crownglas genannt. Es besteht der Hauptsache nach aus Kalium-Calciumsilikat, besitzt einen lebhaften Glanz und ist besonders widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse, auch ist es in der Regel schwer schmelzbar. Daher wird es besonders zu Glasgeräten für chemische Zwecke, außerdem auch zu Kunstgegenständen benützt.

2. Natronglas oder französisches Glas, vorzugsweise Natrium-Calciumsilikat, ist leichter angreif- und schmelzbar als die vorige Glassorte und wird zu Fenstern, Gefäßen etc. verwendet.

3. Bouteillen- oder gewöhnliches Flaschenglas, enthält außer kieselsaurem Natrium-Calcium auch noch kieselsaures Aluminium und Eisen. Es ist mehr oder weniger grün, gelblich-grün bis braun gefärbt und wird zu den gewöhnlichen Flaschen verwendet.

Das Bleiglas besteht vorzugsweise aus Kalium-Bleisilikat, oft enthält es auch Natriumsilikat. Es ist besonders durch sein starkes Lichtbrechungsvermögen und seinen lebhaften Glanz ausgezeichnet, ist aber leichter angreif- und schmelzbar als die andern Glassorten, ferner ist es schwerer. Es wird als Flintglas zu optischen Zwecken, wie Linsen und Prismen, zu künstlichen Edelsteinen und zu Glasgegenständen, die durch besonderen Glanz sich auszeichnen sollen, verwendet.

Ferner gibt es Glassorten, in denen ein Teil der Kieselsäure durch Borsäure ersetzt ist (Straß), die gleichfalls einen lebhaften Glanz besitzen und zu künstlichen Edelsteinen verwendet werden.

Als Kieselsäure lieferndes Material benützt man in der Glasfabrikation gepulverten Quarz, für feine, farblose Gläser auch Bergkristall. Als Calcium lieferndes Rohmaterial verwendet man Kalkstein, Kreide, für besondere Zwecke auch Kalkspat. Für die Kaligläser wird Pottasche, für die Natrongläser Soda oder ein Gemenge von Natriumsulfat und Kohle in Anwendung gebracht. Bei Herstellung von Bleigläsern geht man von Bleioxyd oder von Mennige aus. Zu ordinären Gläsern wird auch

4*

Feldspat als Alkali und Kieselsäure lieferndes Rohmaterial benützt. Für farblose Gläser müssen die Rohmaterialien sehr rein, besonders frei von Eisenverbindungen sein. Die Eisenoxydulsalze färben das Glas ziemlich intensiv grün, viel weniger stark färben die Oxydverbindungen. Daher kann oft die durch Eisen bewirkte Färbung des Glases durch den Zusatz eines Oxydationsmittels vermindert oder aufgehoben werden. Zu diesem Zweck setzt man Salpeter, Braunstein und auch Arsentrioxyd hinzu. Die einzelnen Bestandteile werden in geeigneten Verhältnissen innig gemischt (Glassatz) und dann in Töpfen (Glashäfen) oder auch in größeren Gefäßen, in den sogenannten Glaswannen, die mit großer Sorgfalt aus feuerfestem Ton hergestellt werden, auf hohe Temperatur in den Glasöfen erhitzt. Meistens setzt man dem Glassatz auch noch Glasabfälle, Glasscherben, hinzu. Beim Erhitzen bis zum Schmelzen der Masse wirkt das Kieselsäureanhydrid auf die Karbonate ein, indem sich kieselsaure Salze bilden und Kohlensäureanhydrid entweicht. Hat man ein Gemenge von Natriumsulfat und Kohle angewendet, so entsteht zunächst

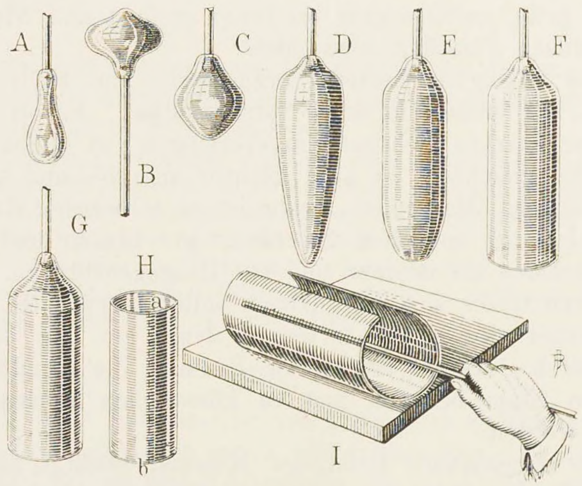


Fig. 12.

Natriumsulfit, das dann ähnlich wie das Karbonat zersetzt wird. Ist die Bildung des Glases vollendet, so läßt man die Temperatur etwas sinken, wodurch man das Glas in einem zähflüssigen, teigigen Zustand erhält, in dem es leicht verarbeitet werden kann. Das Formen der Glasgegenstände geschieht meistens

durch Blasen mittels der sogenannten Pfeife. Dieselbe besteht aus einem längeren eisernen Rohr, das an den beiden Enden wulstig erweitert und in der Mitte mit einer Holzumhüllung versehen ist. Taucht der Arbeiter das eine Ende der Pfeife in die zähflüssige Glasmasse, so wird eine größere oder kleinere Glasmasse daran hängen bleiben. Durch Einblasen von Luft, geschicktes Heben und Schwenken der Pfeife nach wiederholtem Erhitzen der Glasmasse in der Arbeitsöffnung des Ofens werden verschiedene Glasgegenstände geblasen.

Die Abbildungen in Fig. 12 zeigen, wie nach und nach aus der Glasmasse, die am untern Ende der Pfeife hängen blieb, Fensterglas erhalten werden kann. Die Birne A wird durch Heben bis zur gewünschten Breite B abgeplattet, durch Blasen nach wiederholtem Erweichen zu C und D aufgeblasen, dann die Spitze geöffnet (E) und erweitert (F), die Haube mittels eines glühenden Sprengeisens abgesprengt (G) und Zylinder H in der Richtung a b ebenfalls mit einem glühenden Eisenstab aufgesprengt, auf einer abgeschliffenen Tonplatte (Streckplatte) in den Streckofen gebracht, wo er, bis zum Erweichen erhitzt, sich auseinanderlegt. Mit dem Streckeisen wird nachgeholfen, und mit dem Polierholz schließlich die erhaltene Glasplatte geglättet. Hierauf kommt sie in den Kühlofen, worin sie langsam und gleichmäßig abgekühlt wird. Große Glasplatten, wie Auslagefenster, Spiegelplatten werden durch Gießen hergestellt, die nachträglich geschliffen und poliert werden müssen.

Die fertigen Glasgegenstände müssen in dem sogenannten Kühlofen sehr langsam und gleichmäßig gekühlt werden, weil sonst das Glas sehr spröde wird und bei den geringsten Veranlassungen springt.

Gefärbte Gläser werden erhalten, wenn man dem Glassatz bestimmte Metalloxyde beimengt, die dann in charakteristisch gefärbte kieselsaure Metalle übergehen und, wenn sie auch in geringer Menge vorhanden sind, dem Glas eine bestimmte Färbung verleihen. So wird es durch Kobaltsilikat blau, Mangansilikat violett, Kupferoxydsilikat blaugrün, Kupferoxydulsilikat rot, durch Eisenoxydulsilikat grün und Oxydsilikat gelbgrün gefärbt.

Das weißgefärbte, durchscheinende Milch- oder Beinglas wird durch Zusatz von Knochenasche, das Email mittels Zinnoxyd oder Zinnasche erhalten. Das letztere ist weiß und undurchsichtig, wird auch zum Überziehen von Metallen, wie Eisen (Kochgeschirren), zum Glasieren der Ofenkacheln usw. ver-

wendet. Neuerdings werden weißgefärbte, mehr oder weniger durchscheinende Gläser durch Beigabe von Kryolith (Kryolithglas) oder Flußspat und Feldspat zum Glassatz erhalten.

Das sogenannte Hartglas, welches dadurch ausgezeichnet ist, daß es einen raschen Temperaturwechsel ohne Schaden verträgt, wird erhalten, indem man den noch sehr heißen, gerade angefertigten Glasgegenstand in heißes Öl taucht und darin langsam erkalten läßt. Er wird zuerst bis auf eine bestimmte Temperatur rasch, hierauf aber bis zur gewöhnlichen Temperatur langsam abgekühlt. Man benützt es häufig zu Lampenzylindern.

Strontium. Sr^{II}, (87,63) 87,5.

Es kommt in der Natur als Sulfat und Karbonat in ziemlich beschränkter Menge vor. Häufig begleitet es die Baryumverbindungen. Das Strontium wird in ähnlicher Weise gewonnen wie das Calcium und zeigt mit letzterem als Metall und in seinen Verbindungen die größte Ähnlichkeit.

Verbindungen des Strontiums.

Strontiumoxyd, Strontian, SrO, und **Strontiumhydroxyd,** $Sr(OH)_2$, werden wie die entsprechenden Calciumverbindungen erhalten. Strontiumhydroxyd löst sich leichter in Wasser als das Calciumhydroxyd.

Strontiumkarbonat, $SrCO_3$, kommt als Mineral vor und heißt dann Strontianit, weil es zuerst bei dem schottischen Dorfe Strontian aufgefunden wurde. Strontianit wird zur Herstellung von Strontiumverbindungen benützt.

Strontiumsulfat, $SrSO_4$, kommt unter dem Namen Cölestin als Mineral in säulenförmigen rhombischen Kristallen oder strahlig kristallinisch vor. Er ist weiß oder bläulich (himmelblau) gefärbt. $H = 3$; spezifisches Gewicht 3,9. In Wasser und Säuren ist er fast unlöslich. Man benützt ihn zur Herstellung von Strontiumsalzen. Zu diesem Zweck muß er aufgeschlossen, d. h. in eine Verbindung übergeführt werden, die in Wasser oder Säuren löslich ist. Man glüht ihn, mit Kohle gemengt, wobei folgender Prozeß stattfindet:

$$SrSO_4 + C_2 = SrS + 2CO_2.$$

Auch bei Anwendung von 4 Atomgewichten Kohle auf ein Molekül Sulfat entsteht hierbei, wie in andern entsprechenden Fällen,

fast nur Kohlendioxyd. Das Schwefelstrontium ist in Säuren mit Ausnahme der Schwefelsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung löslich, indem sich das betreffende Strontiumsalz bildet. Setzt man zu einer Strontiumsalzlösung Schwefelsäure oder ein schwefelsaures Salz, so entsteht ein weißer in Wasser und Säuren fast unlöslicher Niederschlag von Strontiumsulfat.

Die flüchtigen Strontiumsalze färben die Flamme schön rot. Daher wird namentlich das **Chlorstrontium**, $SrCl_2$, und das **Strontiumnitrat**, $Sr(NO_3)_2$, zu Rotfeuer benützt.

Außer durch die Flammenfärbung können Strontiumverbindungen auch durch ihr Verhalten zu Schwefelsäure oder Sulfaten erkannt werden.

Baryum. Ba^{II}, (137,37) 137,5.

Das Baryum tritt in der Natur wie das Strontium, besonders als Sulfat und Karbonat, auf. Das Metall wird wie das Calcium erhalten und hat ähnliche Eigenschaften.

Verbindungen des Baryums.

Baryumoxyd, BaO, wird durch Glühen des Baryumkarbonats mit Kohle oder durch Erhitzen des salpetersauren Baryums erhalten. Im ersteren Fall findet folgender Prozeß statt:

$$BaCO_3 + C = BaO + 2CO.$$

Es bildet eine grauweiße Masse, die mit Wasser sich lebhaft zu Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2$, verbindet, das sich in der etwa 20fachen Menge kalten Wassers löst und das sogenannte Barytwasser liefert. Im großen wird das Baryumhydroxyd dargestellt, indem man über stark erhitztes Baryumkarbonat Wasserdampf leitet:

$$BaCO_3 + H_2O = Ba(OH)_2 + CO_2.$$

Beim Erhitzen wird das Baryumhydroxyd nicht zersetzt; es ist eine kräftige Base.

Baryumsuperoxyd, BaO_2, wird erhalten, wenn man über schwach erhitztes Baryumoxyd trockene und kohlendioxydfreie Luft leitet. Es bildet ein grauweißes Pulver, das bei höherer Temperatur Sauerstoff abgibt. Baryumsuperoxyd wird zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd verwendet.

Baryumsulfid, BaS, wird aus dem Sulfat durch Glühen mit Kohle erhalten. Erhitzt man die geglühte Masse mit Wasser,

so geht das Sulfid in Lösung, aber nicht als solches, sondern es verwandelt sich in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfid, $Ba(SH)_2$. Wird zu der Lösung eine Säure gesetzt, so entsteht unter Schwefelwasserstoffentwicklung das betreffende Baryumsalz. Durch Glühen von 5 Tl. Baryumsulfat mit 1 Tl. Holzkohle erhält man eine Masse, die, nachdem sie dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, im Dunkeln leuchtet (ähnlich wie CaS und SrS).

Baryumkarbonat, $BaCO_3$, kommt als Mineral vor und heißt dann Witherit. Derselbe bildet pyramidale rhombische Kristalle, tritt aber sehr häufig kristallinisch in traubenförmigen Massen auf. In Wasser ist das Baryumkarbonat unlöslich, löst sich aber mit Ausnahme der Schwefelsäure in Säuren auf. Für sich erhitzt, zersetzt es sich auch bei sehr hoher Temperatur nur wenig. Witherit wird zur Herstellung von Baryumverbindungen benützt.

Baryumsulfat, $BaSO_4$, bildet das häufigste Baryummineral und wird dann Baryt oder Schwerspat (wegen seines hohen spezifischen Gewichtes) genannt. Der Baryt tritt in tafel- bis säulenförmigen Kristallen des rhombischen Systems auf, außerdem in kugeligen, nierenförmigen und traubigen, kristallinischen Massen von weißer, grauer und rötlicher Farbe. $H = 3$; spezifisches Gewicht 4,5. In Wasser und verdünnten Säuren ist er unlöslich. Er wird ähnlich wie Cölestin aufgeschlossen und zur Herstellung von Baryumverbindungen benützt. Baryumsulfat wird auch künstlich durch Fällen einer Chlorbaryumlösung mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salz hergestellt. Es bildet dann ein feines, weißes Pulver und wird unter dem Namen Barytweiß, Permanentweiß oder Blanc fixe als Farbe sowie als Zusatz zur Papiermasse angewendet. Wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und Säuren dient es einerseits zur Erkennung von Baryumverbindungen, anderseits von Schwefelsäure und Sulfaten. Flüchtige Baryumsalze, wie Chlorbaryum, $BaCl_2 + 2H_2O$, Baryumnitrat, $Ba(NO_3)_2$, färben die farblose Flamme gelbgrün, daher wird besonders das letztere in der Feuerwerkerei verwendet.

Die Baryumsalze sind giftig; gepulverter Witherit wird daher auch zum Vergiften der Mäuse und Ratten benützt.

Magnesiumgruppe.

Die hierher gehörigen Metalle sind zweiwertig. Sie können an der Luft aufbewahrt werden, zersetzen das Wasser bei

gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber bei höherer, das Magnesium in fein verteiltem Zustand schon in der Kochhitze. Ihre Oxyde und Hydroxyde sowie die Karbonate und die sekundären und tertiären Phosphate sind unlöslich in Wasser, die Sulfate aber löslich. Das Magnesium zeigt in seinen Verbindungen große Ähnlichkeit mit dem Calcium, während Zink und Cadmium besonders in ihrem Verhalten zu Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium ganz verschieden sind; deshalb möge hier nur das Magnesium, Zink und Cadmium dagegen bei den Schwermetallen behandelt werden.

Magnesium. Mg^{II}, (24,32) 24,5.

Vorkommen und Darstellung. Es kommt in der Natur sehr verbreitet und in großer Menge als Karbonat, Chlorid, Sulfat und Silikat vor. Dargestellt wird das Magnesium, indem man durch entwässerten, geschmolzenen Karnallit, $MgCl_2 . KCl$, den galvanischen Strom leitet.

Eigenschaften. Es ist ein grauweißes Metall von niedrigem spezifischen Gewicht, nämlich 1,75. Bei etwa 800° schmilzt es und kann bei noch höherer Temperatur unter Luftabschluß destilliert werden. An feuchter Luft überzieht es sich mit einer Oxydschicht. Es ist dehnbar und läßt sich zu Draht ausziehen; letzterer wird auch zu Magnesiumband ausgewalzt. Von Säuren wird es leicht aufgelöst. Wird Magnesiumband erhitzt, so beginnt es bald unter Ausstrahlung blendend weißen Lichtes zu verbrennen, wobei Magnesiumoxyd entsteht.

Anwendung. Das Magnesiumlicht enthält viele chemisch wirksame Strahlen; daher wird es beim Photographieren dunkler Räume, Grotten etc. verwendet. Das Magnesiumpulver wird zu Fackeln und als Reduktionsmittel benützt.

Verbindungen des Magnesiums.

Magnesiumoxyd, Magnesia oder **Bittererde,** MgO, und **Magnesiumhydroxyd,** $Mg(OH)_2$. Die erstere Verbindung entsteht beim Verbrennen von Magnesium oder beim Erhitzen von Magnesiumkarbonat als lockeres, unschmelzbares, weißes Pulver, das als gebrannte Magnesia in der Medizin Anwendung findet. Kommt es mit Wasser in Berührung, so geht es nach und nach in das Hydroxyd über, das in Wasser unlöslich ist. Letzteres erhält man auch als einen flockigen Niederschlag, wenn man eine Magnesiumsalzlösung mit Kali- oder Natronlauge versetzt.

Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, kommt im Meerwasser vor und bildet mit Chlorkalium verbunden den Karnallit, $MgCl_2 . KCl + 6 H_2O$, der ein wichtiger Bestandteil der Abraumsalze von Staßfurt etc. ist. Das Chlormagnesium ist sehr hygroskopisch und in Wasser äußerst leicht löslich. Es wird zur Appretur von Baumwollstoffen benützt. Der Karnallit ist gleichfalls an der Luft zerfließlich. Er bildet meistens durch Eisenverbindungen rötlich gefärbte kristallinische Massen und wird zur Darstellung des Chlorkaliums und Magnesiumchlorids sowie des Magnesiums verwendet.

Magnesiumkarbonat, $MgCO_3$, tritt in der Natur als Magnesit auf. Er kristallisiert wie Calcit und ist damit isomorph, meistens kommt er in knolligen, dichten Massen von weißer Farbe vor. Er wird zur Darstellung von Magnesiumverbindungen und zu feuerfesten Steinen verwendet, die man durch starkes Erhitzen des Magnesits erhält und die daher aus Magnesiumoxyd bestehen. Gemeinsam mit Calciumkarbonat bildet das kohlensaure Magnesium den Dolomit (Bitterspat), $n MgCO_3 . m CaCO_3$ oder $(Mg, Ca) CO_3$. Derselbe kommt sehr verbreitet und in großen Mengen, ganze Gebirgszüge bildend, vor. Er kristallisiert wie Calcit, ist gleichfalls damit isomorph. Häufig tritt er körnig bis blättrig kristallinisch und dicht, in weißer, grauer oder bräunlicher Farbe auf. Von kalter Salzsäure wird er, wie Magnesit, kaum, leicht aber von heißer angegriffen. $H = 3{,}5$; spezifisches Gewicht 2,9. Dolomit wird als Baustein, ferner zur Herstellung von Kohlendioxyd und Magnesiumverbindungen benützt. Wird eine Magnesiumsalzlösung mit Alkalikarbonat versetzt, so entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag von basisch kohlensaurem Magnesium, welches wechselnd zusammengesetzt ist. Nach dem Trocknen bildet es ein weißes leichtes Pulver, das in der Medizin angewendet wird.

Magnesiumsulfat, Bittersalz, $MgSO_4 + 7 H_2O$. Dasselbe kommt aufgelöst in manchem Mineralwasser, in den sogenannten Bitterwässern, vor, wie in dem Wasser von Friedrichshall, Püllna, Hunyadi-Janos etc. Es bildet durchsichtige, prismatische Kristalle, die leicht in Wasser löslich sind und einen bitteren Geschmack besitzen. Es ist besonders durch seine abführende Wirkung ausgezeichnet und wird deshalb in der Medizin benützt. In der Natur kommt auch noch ein wasserärmeres Magnesiumsulfat vor, nämlich $MgSO_4 + H_2O$, welches Kieserit heißt und in den Abraumsalzen von Staßfurt enthalten ist. In Wasser ist der

Kieserit schwer löslich, beim Kochen mit Wasser geht er allmählich in Lösung, indem er sich in Bittersalz verwandelt; daher wird er zur Darstellung desselben benützt.

$MgSO_4 . KCl + 3H_2O$ bildet den Kainit, der seines Kaliumgehaltes wegen als Düngemittel verwendet wird. Er ist ebenfalls in den Staßfurter Abraumsalzen enthalten.

Ammonium-Magnesiumphosphat, $(NH_4)MgPO_4 + 6H_2O$, scheidet sich aus in Gärung übergegangenem Harn ab. Es entsteht, wenn man eine Magnesiumsalzlösung mit Chlorammonium, Ammoniak und Natriumphosphat versetzt, als ein weißer kristallinischer Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich, aber leicht löslich in Säuren ist. Um Magnesium nachzuweisen stellt man daher diese Verbindung dar.

Magnesiumsilikat bildet, mit den Elementen des Wassers verbunden, ebenso wie in Verbindung mit anderen Silikaten, verschiedene Mineralien. Besonders wichtig sind:

Talk, $H_2Mg_3(SiO_4)_4$. Derselbe kommt meistens blättrig bis schuppig kristallinisch und dicht vor. Er ist sehr weich und fühlt sich fettig an, besitzt Fett- bis Perlmutterglanz, ist durchsichtig bis undurchsichtig. Seine Farbe ist vorzugsweise grünlich-weiß oder gelblich, auch weiß. $H = 1$; spezifisches Gewicht 2,7. Ist er dicht, so bezeichnet man ihn als Speckstein. Durch Erhitzen auf höhere Temperatur wird letzterer sehr hart. Man benützt ihn zu Gasbrennern und Knöpfen, ferner zum Zeichnen auf Geweben (Schneiderkreide); Talkpulver wird als Federweiß in neue Handschuhe, Gummiwaren etc. gestreut und als Schmiermittel benützt.

Meerschaum, $H_4Mg_2Si_3O_{10}$, kommt in knolligen, dichten oder amorphen Massen vor. Er besitzt erdigen Bruch, ist weiß oder gelblich-weiß, fühlt sich fettig an und haftet wegen seiner Porosität an der Zunge. Sein spezifisches Gewicht ist ein sehr niedriges, nämlich 1,3; $H = 2,5$. Meerschaum wird zu Pfeifenköpfen und Zigarrenspitzen verwendet.

Serpentin, $H_4Mg_3Si_2O_9$. Häufig ist ein Teil des Magnesiums durch Eisen ersetzt. Er kommt meistens dicht, seltener körnig und faserig kristallinisch vor. Seine Farbe ist hell- bis dunkelgrün, auch grau und bräunlich. Oft ist er gefleckt und geadert. Der gelblich-grüne wird auch edler Serpentin genannt. Er ist fettglänzend und fühlt sich fettig an. $H = 3$; spezifisches Gewicht 2,6. Serpentin bildet ganze Gebirgsmassen (Serpentinfels).

Man benützt ihn zu Säulen, Vasen und in Form von Platten zur Wandverkleidung.

Faserig kristallinischer Serpentin, der sich leicht in die einzelnen Fasern zerteilen läßt, wird als Asbest bezeichnet, den man zu unverbrennlichen Geweben, als Filtriermaterial, zum Dichten von Dampfleitungsröhren verwendet.

Mit Calciumsilikat verbunden, bildet das Magnesiumsilikat Hornblende, Augit etc.

Alkalihydroxyde und Alkalikarbonate erzeugen in Magnesiumsalzlösungen weiße, flockige Niederschläge von Magnesiumhydroxyd bezw. basischem Karbonat. Sind Ammonsalze vorhanden, so entsteht der Niederschlag erst, wenn dieselben durch Kochen zersetzt sind, da die Ammonsalze mit den Magnesiumsalzen lösliche Doppelsalze bilden. Ferner kann Magnesium, wie schon erwähnt, durch Herstellung des Ammonium-Magnesiumphosphats nachgewiesen werden, wobei aber außer den Alkalimetallen keine anderen vorhan den sein dürfen

An das Magnesium schließt sich ein seltenes Metall, das Beryllium, Be, an, welches besonders in dem Mineral Beryll vorkommt.

Aufgaben.

1. Wie viel gebrannten Kalk braucht man zur Herstellung von 10 kg Calciumhydroxyd, und wie viel Wasser ist dazu nötig?
2. 50 kg reines Calciumkarbonat werden durch Glühen in Calciumoxyd übergeführt, wie viel erhält man davon und wie viel Kohlendioxyd entweicht dabei?
3. Ein Chlorkalk gibt beim Behandeln mit Salzsäure 18 Gewichtsprozent Chlor. Wie viel Prozent enthält derselbe von der Verbindung $CaOCl_2$?
4. 5 g reines Magnesium werden vorsichtig in reiner Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung wird eingedampft und schwach geglüht. Als Rückstand erhält man 24,91 g Magnesiumsulfat. Wie groß berechnet sich daraus das Atomgewicht des Magnesiums?
5. Wie viel Schwerspat ist zur Gewinnung von 25 kg $BaCl_2 + 2H_2O$ und wie viel Kohle wenigstens zur Reduktion erforderlich?
6. Wie viel Permanentweiß erhält man aus 100 kg $BaCl_2 + 2H_2O$?

Metalle der Aluminiumgruppe (Erdmetalle).

Hierher gehört als wichtigeres Metall nur das Aluminium, ferner sind in diese Gruppe mehrere seltene Metalle, wie Lanthan, Yttrium etc., zu zählen, auch Cer kann hier aufgeführt werden.

Aluminium. Al^{III}, (27,1) 27.

Vorkommen. Nach dem Sauerstoff und Silicium kommt das Aluminium in größter Menge und am verbreitetsten in der Natur vor, allerdings nur in Verbindungen. Es tritt besonders als Oxyd und Hydroxyd, dann als Silikat für sich und verbunden mit andern Silikaten auf und bildet eine Reihe wichtiger Mineralien; ferner kommt es mit Fluor und Fluornatrium verbunden vor.

Darstellung. Heutzutage wird das Aluminium vorzugsweise aus seinem Oxyd dargestellt, indem man in einem mit Kohle ausgefütterten Gefäß einen starken galvanischen Strom darauf einwirken läßt, wobei Aluminium abgeschieden wird. (In Neuhausen bei Schaffhausen wird ein Teil der Wasserkraft des Rheins zur Erzeugung des elektrischen Stroms für diesen Zweck verwendet.) In Fig. 13 ist ein zur Aluminiumgewinnung dienender Ofen (elektrischer Ofen) abgebildet:

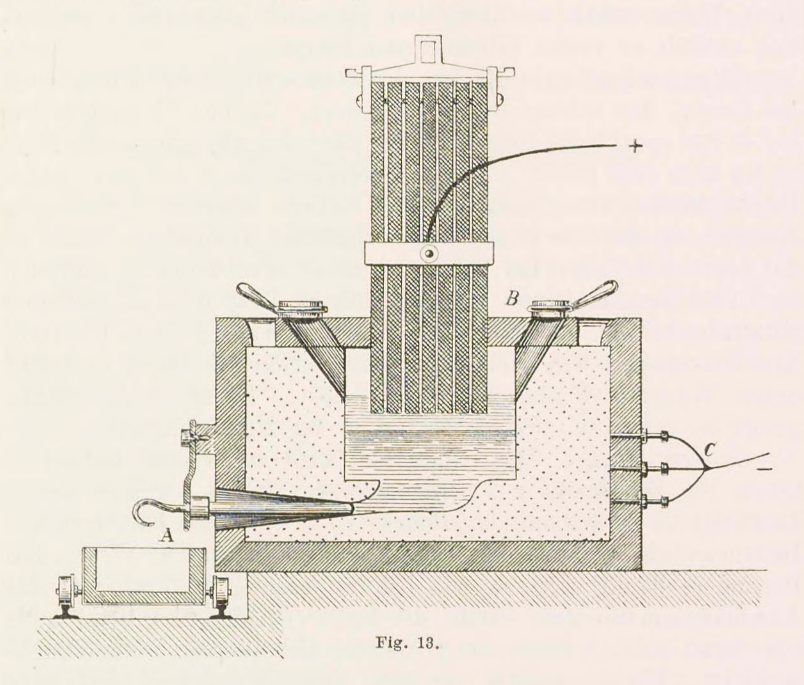


Fig. 13.

Der Ofen ist im Innern mit Kohlenmasse ausgefüttert, die äußern Wandungen bestehen aus Eisen. In den eigentlichen Ofenraum tauchen die mit Kupfer zusammengebündelten Kohlenanoden, während der Ofen selbst die Kathode bildet und seitlich rechts durch Metalldrähte in den Stromkreis eingeschaltet ist. Seitlich links befindet sich ein verschließbarer Abstich für das erhaltene Metall. Durch die Decke des Ofens münden von den beiden Seiten der Anoden aus mehrere Röhren, durch welche das Oxyd in den Ofen gebracht wird. Beim Hindurchleiten des Stromes entsteht eine ungeheuer hohe Temperatur, so daß das Aluminiumoxyd zu einer wasserklaren Flüssigkeit schmilzt und

zersetzt wird. Der an der Anode auftretende Sauerstoff verbrennt die Kohle derselben zu Kohlenoxyd. Für die Gewinnung reinen Aluminiums zersetzt man eine durch den Strom erhaltene Auflösung von Aluminiumoxyd in geschmolzenem Kryolith. Das entstandene Aluminium sammelt sich am Grund des Ofens an und wird von Zeit zu Zeit abgelassen. Wird neben dem Aluminiumoxyd noch ein Metall, wie Kupfer, in den Ofen gebracht, so erhält man die betreffende Aluminiumlegierung. Das auf diese Weise erhaltene Aluminium ist nicht ganz rein, namentlich enthält es etwas Silicium und Eisen.

Eigenschaften. Es ist ein weißes Metall mit einem Stich ins Graue, das schöne Politur annimmt. Reines Aluminium hat bei 4° das spezifische Gewicht 2,58, das käufliche, gegossene 2,56, es ist also sehr leicht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 657°, seine Härte stimmt etwa mit der des Silbers überein. Im reinen Zustand oxydiert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, wohl aber bei höherer. Es ist sehr dehnbar, läßt sich zu Draht ausziehen und zu sehr dünnen Blättchen ausschlagen (Blattaluminium). Letzteres zersetzt das Wasser schon bei 100°. Von Salzsäure, aber auch von Alkalihydroxyden, wird es leicht unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Kalte Salpetersäure greift es kaum an. Seine Festigkeit ist ziemlich gering.

Anwendung. Das Aluminium wird zu verschiedenen Geräten im Haushalt, zu Schmuckgegenständen, wegen seiner Leichtigkeit zu wissenschaftlichen Apparaten und chirurgischen Instrumenten und zu verschiedenen Legierungen verwendet. Besonders häufig wird es mit Kupfer legiert, wodurch man die Aluminiumbronze erhält, die bei 5 % Aluminium dem Golde täuschend ähnlich sieht, bei größerem Aluminiumgehalt gelblichweiß ist. Ferner besitzt sie eine große Festigkeit und wird zu Schmucksachen, zu Geschützen, Walzenlagern etc. benützt. Mit 10—25 % Magnesium legiert bildet es das silberweiße, luftbeständige Magnalium. Obwohl das Aluminium in Massen bei gewöhnlicher Temperatur und auch in der Hitze gegen Sauerstoff beständig ist, verbindet es sich, fein verteilt, bei höherer Temperatur sehr energisch damit und wirkt als ungemein kräftiges Reduktionsmittel. Die meisten Metalle werden aus ihren Oxyden durch Aluminiumpulver bei höherer Temperatur abgeschieden. Man benützt daher das Aluminium zur Desoxydation des Rohstahles, nach dem Verfahren von Goldschmidt zur Herstellung von Metallen aus ihren Oxyden und zur Erzeugung hoher Temperaturen

(beim Schweißen größerer Eisenstücke). Für letzteren Zweck wird ein trockenes Gemisch von Eisenoxyd und Aluminiumpulver durch ein brennendes Magnesiumband, das am unteren Ende mit Baryumsuperoxyd und Aluminiumpulver umgeben ist (Zündkirsche), zur Entzündung gebracht, welche sich auf Kosten des Sauerstoffs vom Eisenoxyd durch die ganze Mischung rasch verbreitet:

$$Fe_2O_3 + 2\,Al = Al_2O_3 + 2\,Fe.$$

Dabei steigt die Temperatur so hoch, daß nicht nur das entstandene Eisen, sondern auch das gebildete Aluminiumoxyd im geschmolzenen Zustand erhalten wird.

Das Aluminium wurde 1827 von *Wöhler* zuerst dargestellt.

Verbindungen des Aluminiums.

Aluminiumoxyd oder **Tonerde**, Al_2O_3, und **Aluminiumhydroxyd**, $Al(OH)_3$. Das Aluminiumoxyd kommt als Mineral vor und heißt dann *Korund*, welcher nach dem Diamant der härteste Körper ist. Er kristallisiert in hexagonalen Säulen, kommt aber häufig auch körnig kristallinisch und dicht vor, ist farblos und verschieden gefärbt, durchsichtig bis undurchsichtig und besitzt Glasglanz. $H = 9$; spezifisches Gewicht $= 4$. Ist er durchsichtig und blau, so heißt er *Saphir*, wenn rot, *Rubin*. Beide sind geschätzte Edelsteine. *Smirgel* ist mit Eisenoxyd verunreinigter, körnig kristallinischer oder dichter Korund. Wegen seiner Härte wird er als Schleifmittel verwendet. Künstlich erhält man das Aluminiumoxyd als weißes Pulver, wenn man Aluminiumhydroxyd erhitzt.

Aluminiumhydroxyd entsteht, wenn man eine Aluminiumsalzlösung mit Ammoniak oder mit kohlensaurem Alkali versetzt. In letzterem Falle bildet sich nicht das kohlensaure Salz, sondern das Hydroxyd und Kohlensäure. Es stellt einen flockigen, gallertigen Niederschlag, nach dem Trocknen ein weißes Pulver dar. In Wasser ist es unlöslich, in Säuren löst es sich leicht auf, wobei die betreffenden Salze entstehen. Aber auch in starken Basen, wie Kalium- oder Natriumhydroxyd, ist es löslich, indem an die Stelle von 1 Wasserstoffatom Kalium oder Natrium tritt:

$$Al\begin{matrix}(OH)_2\\ OH\end{matrix} = Al\begin{matrix}(OH)_2\\ OK\end{matrix} + H_2O.$$
$$KOH$$

Man bezeichnet die so entstandenen Verbindungen als *Aluminate*; die eben angeführte ist daher *Kaliumaluminat*. Das Aluminium-

hydroxyd verhält sich demnach starken Basen gegenüber wie eine Säure, starken Säuren gegenüber aber wie eine Base. Wie schon erwähnt, verliert es beim Erhitzen Wasser und geht in Oxyd oder Tonerde über:

$$2Al(OH)_3 - 3H_2O = Al_2O_3.$$

Das Aluminiumhydroxyd hat die Fähigkeit, verschiedene organische Farbstoffe anzuziehen oder sich damit zu unlöslichen Verbindungen zu vereinigen, die man als Lacke oder als Lackfarben bezeichnet.

Setzt man zu einer Blauholzabkochung ein Aluminiumsalz und hierauf Sodalösung, so daß Aluminiumhydroxyd entsteht, so verbindet sich dasselbe mit dem Farbstoff, reißt diesen gleichsam mit nieder, und es entsteht ein Lack. Anderseits verbindet sich aber das Aluminiumhydroxyd auch mit der Pflanzen- und Tierfaser; daher benützt man es zum Befestigen von Farbstoffen auf Geweben. Man stellt es aus verschiedenen Aluminiumsalzen, womit man die Gewebe tränkt oder die man als Beize (Mordant) benützt, her.

Aluminiumchlorid, $AlCl_3$, wird erhalten, wenn man trockenes Chlor oder trockenen Chlorwasserstoff auf Aluminiumpulver einwirken läßt. Es bildet eine weiße, sublimierbare Masse, die mit großer Begierde Wasser anzieht.

Aluminiumfluorid verbunden mit **Fluornatrium,** $AlF_3 . 3NaF$, bildet den durchscheinenden, eisähnlichen Kryolith (Eisstein), der besonders auf Grönland vorkommt. Man benützt ihn zur Herstellung getrübter durchscheinender Gläser und bei der Aluminiumgewinnung.

Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$, wird durch Erhitzen von geglühtem Kaolin, d. i. kieselsaures Aluminium, mit starker Schwefelsäure erhalten. Kaolin wird dabei unter Abscheidung von unlöslicher Kieselsäure und Bildung von Aluminiumsulfat zersetzt. Es bildet kleinblättrige Kristalle, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Verwendet wird es ähnlich wie Alaun.

Alaune. Unter einem Alaun versteht man ein Doppelsulfat von Aluminium mit einem Alkalimetall, wie:

$Al_2(SO_4)_3 . SO_4K_2 + 24H_2O$ oder $2(Al(SO_4)_2K + 12H_2O)$,
Kaliumalaun,

$Al_2(SO_4)_3 . SO_4Na_2 + 24H_2O$ oder $2(Al(SO_4)_2Na + 12H_2O)$,
Natriumalaun,

$Al_2(SO_4)_3 . SO_4(NH_4)_2 + 24H_2O$ oder $2(Al(SO_4)_2NH_4 + 12H_2O)$,
Ammoniumalaun.

An die Stelle des Aluminiums kann Eisen, Mangan oder Chrom treten, wodurch eine Reihe anderer Alaune entsteht. Sie sind meistens in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, ferner sind sie durch ihr großes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet und können daher leicht rein dargestellt werden. Vorzugsweise kristallisieren sie in Oktaedern mit 12 Molekülen Kristallwasser und sind isomorph. Der wichtigste ist der Kaliumalaun oder Alaun schlechtweg.

In kaltem Wasser ist er ziemlich schwer löslich ($^{15}/_{100}$), leichter in heißem ($^{360}/_{100}$). Er schmeckt zusammenziehend und reagiert sauer. Wird Alaun erhitzt, so schmilzt er in seinem Kristallwasser und verliert dasselbe unter Aufblähen; man erhält dann den gebrannten Alaun, der in der Medizin als Ätzmittel Anwendung findet. Durch heftiges Glühen wird er schließlich vollständig zersetzt, indem neben Kaliumsulfat Aluminiumoxyd zurückbleibt. Benützt wird er in der Färberei, Gerberei und in der Medizin. Setzt man zu einer konzentrierten Auflösung von Aluminiumsulfat eine ebensolche von Kaliumsulfat, so verbinden sich beide zu Alaun, der sich in Kristallen ausscheidet. Im großen stellt man Alaun her:

1. Aus dem Alaunstein. Derselbe bildet ein weißes oder grauweißes, körnig kristallinisches Mineral, das aus basischem Aluminiumsulfat mit Kaliumsulfat besteht ($3\,Al_2\genfrac{}{}{0pt}{}{(OH)_4}{SO_4} + K_2SO_4$). In Wasser ist er unlöslich; wird er aber auf höhere Temperatur erhitzt, gebrannt, so geht hierauf beim Erwärmen mit Wasser Alaun in Lösung und kristallisiert beim Erkalten aus (römischer Alaun, weil bei Tolfa, in der Nähe von Rom, dargestellt).

2. Aus Kaolin oder reinem Ton. Wie oben schon erwähnt, stellt man daraus zunächst Aluminiumsulfat dar und führt dann dieses mittels Kaliumsulfats in Alaun über.

3. Aus Alaunschiefer; daraus wurde früher die größte Menge von Alaun gewonnen. Der Alaunschiefer ist Tonschiefer, welcher mit fein verteiltem Schwefelkies (FeS_2) und Kohle durchsetzt ist. Besitzt er eine geringe Festigkeit, so wird er auch Alaunerde genannt. Durch längeres Liegen an der Luft oder auch durch gelindes Erhitzen (Rösten) verwittert er; unter dem Einfluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit wird der Schwefelkies in Schwefelsäure und Eisensulfat verwandelt. Die Schwefelsäure wirkt auf den Ton in der Art ein, daß unlösliche Kieselsäure und lösliches Aluminiumsulfat entstehen. Die verwitterten Massen

werden mit Wasser ausgelaugt, wobei Eisen- und Aluminiumsulfat sich auflösen. Die Lösung wird durch Abdampfen konzentriert, beim Erkalten kristallisiert hierauf der größte Teil des Eisensulfats aus, während schwefelsaures Aluminium in Lösung bleibt. Setzt man nun Kaliumsulfat hinzu, so kristallisiert beim Erkalten Alaun aus, der durch Umkristallisieren gereinigt wird. Statt Kaliumsulfat kann man auch Chlorkalium anwenden, das sich mit dem noch vorhandenen Eisensulfat in Kaliumsulfat und Eisenchlorür umsetzt.

Aluminiumsilikat kommt sehr verbreitet und in großen Mengen in der Natur vor. Für sich, mit Wasser verbunden, bildet es den Ton, welchem die Formel $Al_2Si_2O_7 + 2H_2O$ zukommt. In Verbindung mit andern Silikaten bildet es sehr wichtige Mineralien, so mit kieselsaurem Kalium oder Natrium den Kalium- und Natriumfeldspat, verschiedene Glimmerarten etc. Aus diesen Mineralien ist der Ton entstanden und entsteht noch fortwährend. Nach unseren gewöhnlichen Begriffen werden zwar dieselben von Wasser und Säuren nicht angegriffen; allein durch äußerst lang andauernde Einwirkung der Feuchtigkeit und des Kohlendioxyds der Luft sowie unter Mitwirkung des Frostes, der eine mechanische Zerkleinerung bewirkt, werden sie allmählich zersetzt, sie verlieren ihren Zusammenhang, sie verwittern. Die Alkalisilikate werden dabei in Karbonate verwandelt, welche in den Boden gelangen. Das kieselsaure Aluminium geht in Ton über. Außerdem bildet sich dabei auch Kieselsäure.

Der Ton bildet dichte oder erdige Massen von weißer Farbe, wenn er rein ist, oder von verschiedener Färbung, wenn er Beimengungen enthält. Gewöhnlich ist er weich und zerreiblich. Im fein verteilten Zustand erhält er sich im Wasser lang schwebend. Mit Wasser bildet er eine mehr oder weniger zähe, formbare oder plastische Masse. Beim Glühen wird er sehr hart und ist danach porös, so daß er Luft, ja sogar Wasser hindurchläßt. Dabei verkleinert er sein Volumen, er schwindet. Der reine Ton ist auch bei den höchsten Temperaturen, die durch Verbrennung erzeugt werden können, unschmelzbar. Durch verschiedene Beimengungen wird er schmelzbar. Je nach dem Grade seiner Reinheit unterscheidet man folgende, technisch wichtige Tonsorten:

1. Kaolin oder Porzellanerde. Dieselbe ist weiß, weich, mäßig plastisch, brennt sich weiß und ist unschmelzbar. Der Kaolin ist der reinste Ton und wird besonders zu Porzellan verwendet.

2. Plastischer feuerfester Ton. Er ist unreiner als Kaolin, enthält geringe Mengen von Calcium-, Magnesium- und Eisenverbindungen etc., ist gelblich oder grau gefärbt, brennt sich nicht mehr weiß, ist aber unschmelzbar. Er ist sehr plastisch und wird besonders zu Steinzeug verwendet.

3. Gewöhnlicher Töpferton. Derselbe enthält schon größere Mengen von Calcium-, Magnesium-, Eisen- und Alkaliverbindungen, sowie Quarzsand. Er ist verschieden gefärbt, rötlich, gelb und braun, brennt sich meist rot bis rotbraun und ist bei hoher Temperatur schmelzbar. Er ist ebenfalls stark plastisch. Man benützt ihn zu den gewöhnlichen Töpferwaren, Ofenkacheln etc.

4. Lehm oder Letten. Die oben genannten Substanzen sind in noch größerer Menge beigemengt, er schmilzt daher noch leichter als die vorige Tonsorte, ist verschieden gefärbt und brennt sich gelb, rot bis rotbraun. Ist er mit größeren Mengen von Sand und Calciumkarbonat vermengt, so entsteht magerer Ton, andernfalls ist er fett. Benützt wird er besonders zu Ziegelsteinen und Dachplatten.

Ton, der größere Mengen von Calciumkarbonat enthält, wird als Mergel bezeichnet.

Tonwaren. Die verschiedenen Tonwaren können nach der Beschaffenheit ihrer Bruchfläche in folgender Weise unterschieden werden:

1. Die Bruchfläche oder der Scherben ist dicht, teilweise geschmolzen, daher nicht Wasser einsaugend.
   Hierher gehören:
   a) Porzellan, durchscheinend.
   b) Steinzeug, nicht durchscheinend.
2. Die Bruchfläche ist porös, daher Wasser einsaugend:
   a) Fayence, weiße Grundmasse mit durchsichtiger Glasur oder gefärbte Grundmasse mit weißer, undurchsichtiger Glasur.
   b) Gewöhnliche Töpferwaren, Grundmasse immer gefärbt.
   c) Ziegelsteine, Dachplatten, Ornamente etc.

Porzellan. Als Rohstoffe benützt man Kaolin, Feldspat und Quarz. Der Feldspat dient als Flußmittel, damit die Grundmasse bei hoher Temperatur teilweise schmilzt. Je mehr davon hinzugesetzt wird, desto leichter findet das Schmelzen statt. Die Materialien werden fein gepulvert, mit Wasser geschlämmt und in bestimmten Verhältnissen gemengt. Die so erhaltene Masse läßt man längere Zeit im feuchten Zustand liegen, wodurch sie

plastischer wird, und formt dann daraus die Gegenstände, entweder auf der Töpferscheibe, oder durch Pressen, oder durch Gießen. Die geformten Gegenstände werden langsam an der Luft getrocknet und hierauf in zwei Abschnitten gebrannt. Das erste Brennen erfolgt bei niederer Temperatur und heißt das Rohbrennen, das zweite bei sehr hoher Temperatur und wird das Gar- oder Glattbrennen genannt. Nach dem Rohbrennen wird auf den noch porösen Porzellangegenstand die Glasurmasse aufgetragen. Dieselbe besteht aus den gleichen Substanzen wie die Grundmasse, nur enthält sie mehr Feldspat, damit sie vollständig zum Schmelzen kommt. Die Glasurmasse wird mit Wasser aufgeschlämmt, und die Gegenstände in die milchige Flüssigkeit eingetaucht oder damit ausgeschwenkt. Wegen der Porosität wird eine gewisse Flüssigkeitsmenge eingesaugt und die Glasurmasse in sehr dünner Schicht an der Oberfläche haften bleiben. Nach dem Trocknen an der Luft erfolgt das Garbrennen, wobei die Grundmasse nur in geringem Grade schmilzt, während die Glasurmaterialien vollständig in Fluß geraten und den Gegenstand mit einer glatten, glänzenden Schicht überziehen. Das Brennen geschieht in Kapseln von feuerfestem Ton, in welchen die Gegenstände in den Ofen eingesetzt werden, damit einer Verunreinigung durch Staub, Asche etc. vorgebeugt ist. Die Fig. 14 zeigt einen Porzellanofen im Durchschnitt. Mehrere Feuerungen f, f befinden sich am äußern Umfang. Durch die Öffnungen g, g schlägt die Flamme in das Innere des Ofens. Durchbrochene Gewölbe teilen dasselbe in drei Räume; in den beiden untern wird das Glatt-, in dem oberen das Rohbrennen vorgenommen. Häufig verwendet man jetzt Öfen mit Gasheizung.

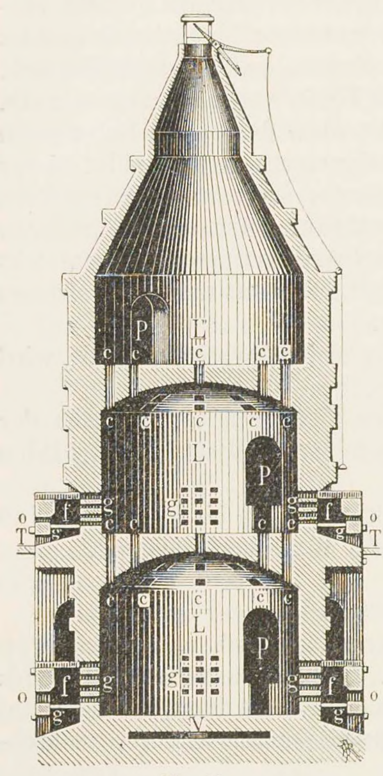


Fig. 14.

Wo sich keine Glasurmasse befindet, bleibt der Gegenstand rauh. Das Färben des Porzellans geschieht ähnlich wie beim Glas mittels verschiedener Metalloxyde oder gefärbter Gläser. Entweder trägt man dieselben unter der Glasur oder auf die fertige Glasur auf und brennt sie im letzteren Falle nachträglich ein. Zum Auftragen unter der Glasur kann man nur solche Oxyde benützen, die bei der hohen Temperatur des Garbrennens beständig sind.

Das Porzellan ist wahrscheinlich eine Erfindung der Chinesen. In Deutschland wurde es zuerst 1709 von Böttger erhalten.

Das Steinzeug wird aus einem weniger reinen Ton dargestellt, der sich in der Regel nicht mehr weiß brennt. Auch wird dem Ton Feldspat beigemengt, damit bei höherer Temperatur ein geringes Schmelzen oder Sintern stattfindet. Das Brennen wird in einem Abschnitt ausgeführt und die Glasur mittels Chlornatriums erzeugt, das man auf die glühenden Gegenstände wirft. Bei der hohen Temperatur verdampft dasselbe und durch den Wasserdampf der Flammengase wird es in folgender Weise zersetzt:

$$NaCl + HOH = NaOH + HCl.$$

Das entstandene Natriumhydroxyd liefert mit dem Ton Natriumaluminiumsilikat, eine glasähnliche Masse, welche den Gegenstand in dünner Schicht überzieht.

Das Steinzeug ist meistens grau von Farbe, wird zu Krügen, Einmachgefäßen, Säuregefäßen etc. verwendet.

Die Fayence wird aus unreineren Tonen, ähnlich wie das Porzellan aus Kaolin, dargestellt. Die Glasur ist eine bleihaltige und durchsichtig bei feiner Fayence mit weißer Grundmasse oder undurchsichtig, emailartig bei gewöhnlicher Fayence mit gefärbter Grundmasse.

Die gewöhnlichen Töpferwaren werden aus dem Töpferton erhalten. Zur Glasur benützt man meistens fein gemahlenen Bleiglanz (Schwefelblei), den man auf die lufttrockenen Gegenstände aufstreut oder zuerst mit Wasser und Ton zu einem dünnen Brei anrührt und die Gegenstände damit ausschwenkt. Das Brennen wird in einem Abschnitt vorgenommen, dabei oxydiert sich das Schwefelblei zu Schwefeldioxyd und Bleioxyd; letzteres bildet mit dem Ton schmelzbares Bleialuminiumsilikat, welches die Glasur bildet. Werden der Glasurmasse noch bestimmte Metalloxyde beigefügt, so können verschiedene Färbungen erzeugt werden, durch Kobaltoxyd blau, Kupferoxyd blaugrün etc. Wird zu viel Bleiglanz angewendet, so erhält

man eine leicht schmelzbare Glasur, die aber nicht säurebeständig ist, sondern schon von Essig angegriffen wird. Eine solche ist sehr gesundheitsschädlich, da giftige Bleisalze in Lösung gehen.

Dachplatten, Ziegelsteine, Röhren etc., die aus Lehm erhalten werden, sind porös, rot, gelb oder braun von Farbe und ohne Glasur. Wird beim Brennen von solchen Steinen eine so hohe Temperatur angewendet, daß sie an der Oberfläche zu schmelzen beginnen, sintern, so nennt man sie Klinker.

Hier mögen auch noch die Schamottesteine erwähnt werden, die durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperatur ausgezeichnet sind und daher bei Heizanlagen, Öfen etc. benützt werden. Sie werden aus einem Gemenge von feuerfestem Ton mit schon gebranntem und wieder gepulvertem feuerfesten Ton erhalten. Oft wird auch noch Quarzsand von größerem oder kleinerem Korn beigemengt. Ton für sich kann zu diesem Zweck nicht benützt werden, weil die daraus geformten Steine beim Trocknen und Brennen stark schwinden und rissig werden.

Zemente. Dieselben erhält man aus natürlichen oder künstlich hergestellten Mergeln durch Brennen. Wird letzteres bei verhältnismäßig niederer Temperatur vorgenommen, so erhält man Romanzement, wird es bei sehr hoher Temperatur ausgeführt, so daß die Kanten und Ecken zu schmelzen beginnen oder sintern, Portlandzement. Die gebrannten Steine werden dann fein gepulvert. Der Zement ist als ein Doppelsilikat von Calcium und Aluminium mit Calciumaluminat aufzufassen. Kommt er mit Wasser zusammen, so verbindet er sich damit und erhärtet. Benützt wird er, entweder für sich oder mit Sand vermischt, zu Wassermörtel (hydraulischem Mörtel), der nur unter dem Einfluß des Wassers hart wird. Derselbe wird zu Wasserbauten, Wasserbehältern, Röhren, künstlichen Steinen etc., sowie Beton, der ein Gemenge von hydraulischem Mörtel mit Kies oder andern Gesteinsstücken ist, verwendet.

Ultramarin ist ein Doppelsilikat von Aluminium und Natrium, verbunden mit Schwefelnatrium. Früher wurde es aus dem Lasurstein (lapis lazuli), der ein schön blau gefärbtes Mineral bildet, dargestellt, indem er gepulvert und geschlämmt wurde. Heutzutage gewinnt man es künstlich. Ein inniges Gemenge von Kaolin, Soda (oder Natriumsulfat und Kohle) und Schwefel wird unter Luftabschluß erhitzt. Dadurch erhält man zunächst grünes Ultramarin. Dieses wird mit Schwefelpulver gemengt und unter Luftzutritt erhitzt, wodurch blaues entsteht. Das

Ultramarin bildet ein schön blau gefärbtes Pulver, das von Luft und Licht, sowie von Basen nicht verändert wird. Sehr empfindlich ist es aber gegen Säuren, selbst gegen sehr schwache, wie Essigsäure. Es wird dadurch unter völliger Entfärbung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Man benützt es im Zeug- und Tapetendruck, als Anstrichfarbe, zum Bläuen von Wäsche, Papier, Zucker, um einen gelblichen Farbenton zu verdecken.

Auch anders gefärbte Ultramarine werden dargestellt.

Die Aluminiumverbindungen sind besonders dadurch ausgezeichnet, daß die meisten nach vorausgegangenem Glühen, mit einer Lösung von Kobaltnitrat befeuchtet und von neuem geglüht, eine schöne blaue Farbe annehmen (Thénards Blau oder Kobaltultramarin). Schwefelammonium, Natriumkarbonat und Ammoniak geben in Aluminiumsalzen einen weißen, flockigen oder gallertigen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd.

Aluminiumsilikat als Mineral.

Wie schon hervorgehoben, kommt das Aluminiumsilikat sowohl für sich als auch in Verbindung mit andern kieselsauren Salzen häufig in Mineralien vor.

Für sich, verbunden mit den Elementen des Wassers, liefert es den Ton (s. diesen); in Verbindung mit andern Silikaten bildet es:

1. Die Gruppe der **Feldspate.**

Dieselben besitzen die Härte 6, kristallisieren monoklin oder triklin, sind hell gefärbt und nach zwei Richtungen spaltbar. Hierher gehören:

Kaliumfeldspat (Orthoklas), K Al ($Si_3 O_8$), kristallisiert monoklin in tafel- bis säulenförmigen Kristallen (Fig. 15, 16 und 17).

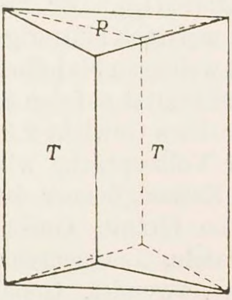
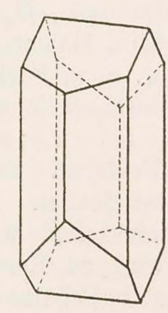
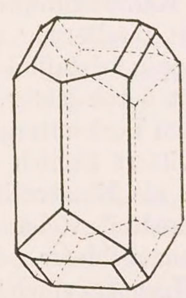


Fig. 15.


Fig. 16.


Fig. 17.

Er kommt auch kristallinisch und dicht vor. Der Kaliumfeldspat ist nach zwei Richtungen spaltbar, die senkrecht aufeinander stehen. Er besitzt Glasglanz, ist durchsichtig bis un-

durchsichtig, farblos und verschieden gefärbt, besonders rötlich. Seine H = 6; sein spezifisches Gewicht 2,5. Obgleich er nach unserer gewöhnlichen Annahme von Wasser und Säuren nicht angegriffen wird, erleidet er doch durch äußerst lang andauernde Einwirkung von Wasser und Kohlensäure unter Mitwirkung des Frostes eine allmähliche Zersetzung, wobei er Kaolin, Kieselsäure und Kaliumkarbonat liefert. Die klaren, durchsichtigen Varietäten nennt man Adular, die grün gefärbten Amazonenstein, die undurchsichtigen, grauweiß oder rötlich gefärbten gemeinen Feldspat. Der Kaliumfeldspat kommt sehr verbreitet vor, bildet namentlich einen wesentlichen Bestandteil vieler Gesteinsarten, wie des Granits und Gneises. Er wird besonders in der Porzellanfabrikation und zu Glasuren verwendet. Seltener sind:

Natriumfeldspat (Albit), $NaAl(Si_3O_8)$, ist meistens milchweiß.

Labradorit, der besonders an der Küste von Labrador und in Rußland vorkommt. Er ist grau gefärbt und zeigt auf den Spaltflächen häufig ein schönes Farbenspiel (blau und grün, gelb und rot). Oft wird er als Schmuckstein und ein an Labradorit reiches Gestein zu Grabmonumenten verwendet. Er ist ein Calcium-Natriumfeldspat.

2. Die **Glimmergruppe.**

Die Mineralien dieser Gruppe kommen selten in deutlichen tafelförmigen Kristallen, meistens in auf- und eingewachsenen Blättern und Schuppen, sowie blätterig und schuppig kristallinisch vor. Sie sind sehr vollkommen nach einer Richtung in den dünnsten Blättchen spaltbar. Ihre Härte beträgt 2—3.

Kaliumglimmer (Muscovit), $H_2KAl_3(SiO_4)_3$. Er kristallisiert tafelförmig monoklin, kommt aber meistens blätterig oder schuppig kristallinisch vor. Seine Farbe ist weißgrau bis bräunlich; er ist durchsichtig bis durchscheinend und besitzt auf den Spaltflächen Perlmutterglanz. H = 2,5; spezifisches Gewicht 2,9. Er verwittert ähnlich wie Feldspat. In der Volkssprache wird er auch als Katzensilber bezeichnet. Der Kaliumglimmer ist ein Bestandteil vieler Gesteinsarten, wie von Granit, Gneis und Glimmerschiefer. Er wird zu Fenstertafeln, Lampenschirmen und Lampenzylindern und zu Schutzbrillen verwendet. Gepulvert dient er auch als Streusand.

Magnesiumglimmer (Biotit) unterscheidet sich von dem vorigen durch einen Gehalt an Magnesium und Eisen. Er ist dunkler gefärbt wie der Kaliumglimmer, grün, braun bis schwarz.

An die Glimmer schließt sich der Chlorit an. Er kommt ebenfalls meistens blätterig kristallinisch bis dicht vor, ist grünlich gefärbt und weicher wie Glimmer, seine Härte ist 1,5; er ist in Blättchen spaltbar. Als Gesteinsart bildet er den Chloritschiefer. Seiner Zusammensetzung nach ist der Chlorit ein wasser-, eisen- und aluminiumhaltiges Magnesiumsilikat. Die erdigen Varietäten werden unter dem Namen Grünerde als Farbe benützt.

3. Gruppe der **Hornblende** und des **Augits.**

Hierher gehören meistens säulenförmig kristallisierte oder stenglig bis strahlig kristallinische Mineralien mit der H 5—6. Sie sind häufig dunkelbraun, grün bis dunkelgrün und schwarz gefärbt.

Hornblende (Amphibol) ist vorzugsweise kieselsaures Calcium, Magnesium und Eisen, enthält häufig auch Aluminium. Sie kristallisiert monoklin in säulenförmigen Kristallen, kommt aber sehr oft stenglig, strahlig und faserig kristallinisch vor. H = 5—6; spezifisches Gewicht 3. Grau gefärbt, strahlig bis faserig kristallinisch, bildet sie den Tremolit, grünlich bis grün von Farbe, stenglig oder strahlig kristallisiert oder kristallinisch, den Strahlstein. Sind diese beiden Varietäten sehr fein faserig, so bezeichnet man sie auch als Asbest (Hornblende-Asbest). Dunkelbraun bis schwarz bildet sie die gemeine Hornblende. Die Hornblende bildet auch für sich eine Felsart, den Hornblendefels und Hornblendeschiefer. In Gemeinschaft mit andern Mineralien bildet sie den Syenit, Diorit etc.

Augit (Pyroxen) ist ganz ähnlich zusammengesetzt wie die Hornblende, nur waltet das Calcium vor; auch das Aussehen und die Kristallisation ist ähnlich wie bei der letzteren. Während die Hornblende vollkommen nach zwei Richtungen spaltbar ist, die Winkel von 125 bezw. 55^0 einschließen, ist der Augit schwierig spaltbar und die Spaltflächen bilden Winkel von 87 bezw. 93^0.

4. Gruppe der **Granate.**

Dieselben kristallisieren regulär, besonders in Rhombendodekaedern (vergl. Fig. 67, I. Teil), und treten auch körnig kristallinisch auf. Ihre Farbe ist vorzugsweise rot oder rotbraun, sie sind durchsichtig bis undurchsichtig und besitzen Glasglanz. H = 6,5—7,5; spezifisches Gewicht 3,2—4,3. Man unterscheidet namentlich:

a) Almandin (edler Granat), ist dunkel kirschrot, durchsichtig bis durchscheinend. Der Zusammensetzung nach ist er

Eisen-Aluminiumsilikat, $Fe_3^{II}Al_2^{III}(SiO_4)_3$; er wird als Schmuckstein verwendet.

b) Grossular, gelblich grün bis dunkel gefärbt, Calcium-Aluminiumsilikat, $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$.

c) Pyrop (auch böhmischer Granat), blutrot, kommt meist nur in größeren oder kleineren Körnern vor, ist chromhaltiger Magnesium-Aluminiumgranat, wird gleichfalls als Schmuckstein verwendet.

5. **Beryll.** Derselbe ist kieselsaures Beryllium und Aluminium, $Be_3Al_2(SiO_3)_6$. Er kristallisiert hexagonal, meistens in säulenförmigen Kristallen von gelblich grüner Farbe. Die durchsichtigen grün gefärbten Berylle heißen Smaragde, die blaugrün gefärbten Aquamarine. Beide sind sehr geschätzte Edelsteine.

6. **Topas.** Er ist ein fluorhaltiges Aluminiumsilikat, $5(Al_2)SiO_5 + Al_2SiF_{10}$, kristallisiert in säulenförmigen Kristallen des rhombischen Systems, die auf den Flächen Längsstreifen zeigen. Seine Farbe ist häufig weingelb, er kommt aber auch farblos, durchsichtig bis durchscheinend und glasglänzend vor. $H = 8$; spezifisches Gewicht 3,5. Topas wird als Schmuckstein benützt.

Von den seltenen Erdmetallen sei hier das Cer (Ce), das drei- und vierwertig auftritt, erwähnt. Es ist in verschiedenen schwedischen, grönländischen und amerikanischen Mineralien, besonders im Monazitsand Brasiliens und Nordkarolinas enthalten. Sein Nitrat, gemengt mit Thoriumnitrat, wird zur Herstellung der sogenannten Strümpfe des Auerschen Gasglühlichtes verwendet. Beim Verbrennen der organischen Substanz gehen die Nitrate in die Oxyde über, welche in Form des ursprünglichen Gewebes zurückbleiben. Dieses Oxydgemisch (auf 99 % Thoroxyd etwa 1 % Ceroxyd) strahlt beim Erhitzen ein lebhaftes Licht aus; in geringerem Grade besitzen auch Aluminium- und Magnesiumoxyd diese Eigenschaft. Ferner werden Legierungen von Cer und Eisen (Cereisen) in neuerer Zeit häufig zu Feuerzeugen benützt, da sie beim Reiben oder Schlagen an Stahl reichlich Funken geben.

B. Schwermetalle.

Eisengruppe.

Die Metalle dieser Gruppe treten zwei- und dreiwertig, das Mangan außerdem auch noch vier-, sechs- und siebenwertig auf, ihre Oxyde und Hydroxyde sind unlöslich in Wasser, ebenso die Schwefelmetalle. Letztere lösen sich in Säuren. Die Verbindungen, in welchen diese Metallatome zweiwertig auftreten, bezeichnet man durch die Silbe „o“ oder als Oxydulverbindungen,

jene, in denen sie dreiwertig sind, durch die Silbe „i“ oder als Oxydverbindungen, wie nachstehend beim Eisen angedeutet ist:

$Fe\langle$ $Fe\Big\langle\!-$

Ferro- oder Eisenoxydulverbindungen,   Ferri- oder Eisenoxydverbindungen.

Die ersteren Verbindungen sind analog zusammengesetzt wie die entsprechenden Calcium- und Magnesiumverbindungen und besitzen häufig ähnliche Eigenschaften.

Eisen (Ferrum). $Fe^{II \text{ und } III}$, (55,85) 56.

Vorkommen. Das Eisen, das nützlichste aller Metalle, kommt äußerst verbreitet und auch in großen Mengen in der Natur vor. In gediegenem Zustand findet man es nur selten, namentlich in den Meteorsteinen (Meteoreisen). Man bezeichnet es dann auch als meteorisches Eisen. Verbunden mit andern Elementen ist es enthalten im Blute, im Chlorophyll, wenn auch in sehr geringer Menge, und in einer Reihe von Mineralien. In den letzteren ist es vornehmlich mit Sauerstoff und Schwefel in Verbindung. Die wichtigsten der Mineralien, die zur Eisengewinnung dienen oder Eisenerze bilden, sind:

1. **Magneteisenstein** (Magnetit), $FeO \,.\, Fe_2O_3 = Fe_3O_4$, kommt in regulären Kristallen, namentlich in Oktaedern und in körnig kristallinischen Massen vor. Er ist eisenschwarz, metallglänzend bis matt, oft magnetisch. $H = 6$; spezifisches Gewicht 5. Magneteisenstein ist ein vorzügliches Eisenerz und kommt vorzugsweise in Schweden und Norwegen vor.

2. **Roteisenstein** (Hämatit), kristallisiert hexagonal, kommt oft faserig kristallinisch, dicht und erdig vor, auch in tropfsteinartigen und nierenförmigen Massen tritt er auf. Er ist eisenschwarz bis bräunlich-rot gefärbt, metallglänzend; sein Pulver oder Strich ist rot. Ist er kristallisiert und lebhaft glänzend, so heißt er Eisenglanz, wenn blätterig oder schuppig kristallinisch, Eisenglimmer, wenn faserig kristallinisch und braunrot, Blutstein. Ist er mit Ton vermengt, so heißt er roter Toneisenstein (erdig: Rötel).

3. **Brauneisenstein** (Limonit), ein Eisenhydroxyd, $2Fe(OH)_3 \,.\, Fe_2O_3$. Derselbe tritt vornehmlich faserig kristallinisch und dicht auf, der äußern Form nach oft kugelig, traubig, tropfsteinartig etc. Er ist meistens licht gelb-braun bis ockergelb, das Pulver ist immer gelblich-braun. Kommt er kugelig oder halbkugelig mit lebhaftem Glasglanz vor, so heißt er brauner

Glaskopf; der dichte wird als gemeiner Brauneisenstein, der leicht zerreibliche als ockeriger Brauneisenstein bezeichnet. Mit Ton vermengt bildet er den braunen Toneisenstein. Kommt letzterer in bohnen- oder linsenförmigen Stücken vor, so heißt er auch Bohn- oder Linsenerz; erdig bildet er die verschiedenen Ockerarten, die Umbra etc.

Sumpf-, Wiesen- oder Rasenerz sind mit Phosphaten, Sand und kohlensaurem Calcium verunreinigter Brauneisenstein, der sich in Sümpfen aus eisenhaltigem Wasser abscheidet. Der Brauneisenstein liefert ein ziemlich unreines, besonders phosphorhaltiges Eisen.

4. **Eisenspat** oder **Spateisenstein** (Siderit), $FeCO_3$; häufig ist ein Teil des Eisens durch Calcium oder Mangan vertreten. Er kristallisiert hexagonal, in Rhomboedern und ist isomorph mit Kalkspat, auch kommt er körnig kristallinisch und dicht vor. Eisenspat ist gelblich bis grau gefärbt und besitzt Glasglanz. $H = 4$; spezifisches Gewicht 3,8. Mit Kohle vermengt bildet er den Kohleneisenstein. Wegen seines Mangangehaltes ist der Eisenspat ein vorzügliches Eisenerz.

Die Sulfide des Eisens, welche als Mineralien vorkommen, werden nicht direkt zur Eisengewinnung benützt, wohl aber häufiger nach dem Abrösten.

Reines Eisen.

Dasselbe wird durch Reduktion des Eisenoxyds im Wasserstoffstrom als ein graues bis schwarzes Pulver erhalten. Wird dabei schwache Glühhitze angewendet, so ist das Eisen an der Luft selbstentzündlich (Eisenpyrophor). Im zusammenhängenden oder kompakten Zustand ist es grauweiß, besitzt starken Glanz, ist weich und dehnbar. Es schmilzt gegen 1600°. An trockener Luft bleibt es unverändert, an feuchter verwandelt es sich in Eisenhydroxyd, welches man Rost nennt. Von Säuren wird es leicht aufgelöst.

Kohlenstoffhaltiges Eisen.

Einteilung und Eigenschaften. Alles Eisen, welches im großen dargestellt und verwendet wird, ist unrein, mit verschiedenen anderen Elementen verbunden, besonders mit Kohlenstoff, ferner auch mit Silicium und Mangan und in sehr geringer Menge mit Phosphor und Schwefel. Von besonderer Wichtigkeit ist der Kohlenstoff, weil derselbe je nach Menge und Verbindungsweise dem Eisen wesentlich verschiedene Eigenschaften, wie sie sonst nur verschiedene Körper zeigen, verleiht. Das Eisen kann sich bis zu etwa 4,6 % mit Kohlenstoff verbinden, ist zugleich

noch Mangan vorhanden, so vermag es noch größere Mengen an Kohlenstoff aufzunehmen, während Silicium, Phosphor und Schwefel diese Fähigkeit vermindern. Je kohlenstoffreicher das Eisen, desto leichter schmelzbar, aber desto härter und spröder ist es. Die im großen dargestellten Eisensorten werden in folgender Weise unterschieden:

I. Roheisen, Gehalt an andern Elementen über 2,6 %, gewöhnlich 6—10 %, darunter 2—5 % Kohlenstoff. Es ist nicht schmiedbar, sondern hart und spröde und schmilzt ohne vorher zu erweichen.

II. Schmiedbares Eisen, Gehalt an fremden Elementen, insbesondere an Kohlenstoff, weniger als 2,6 %, meistens weniger als 1 %, es ist hämmerbar oder schmiedbar, vor dem Schmelzen erweicht es allmählich.

I. Roheisen.

Dasselbe wird zuerst aus den Eisenerzen gewonnen und dient zur Darstellung der andern Eisensorten. Man unterscheidet:

a) Graues Roheisen (Gußeisen). Die Bruchfläche desselben ist grau von Farbe und körnig bis feinschuppig. Sein spezifisches Gewicht beträgt etwa 7,0. Der größte Teil des Kohlenstoffs ist graphitartig beigemengt, der kleinere chemisch mit dem Eisen verbunden. Es wird häufig zu Gußwaren verwendet, da es im geschmolzenen Zustand dünnflüssig ist und daher die Formen gut ausfüllt, deshalb auch die Bezeichnung Gußeisen (Gießereiroheisen).

b) Weißes Roheisen. Seine Bruchfläche ist weiß und besitzt ein körniges, strahliges oder blätteriges Gefüge; sein spezifisches Gewicht ist 7,6. Bei größerem Kohlenstoff- und Mangangehalt ist der Bruch großblätterig, es heißt dann auch Spiegeleisen. Manganreiches Roheisen bezeichnet man als Ferromangan. Das weiße Roheisen ist spröder und härter als das graue. Der Kohlenstoff ist chemisch mit dem Eisen verbunden. Im geschmolzenen Zustand ist es dickflüssig und wird nur selten für bestimmte Zwecke zu Gußwaren verwendet. Es wird fast ausschließlich auf schmiedbares Eisen verarbeitet.

Das Roheisen schmilzt bei 1100—1200°, das weiße leichter als das graue. Beim Auflösen des weißen Roheisens in Salz- oder Schwefelsäure entweicht der Kohlenstoff in Form verschiedener Kohlenwasserstoffe, welche dem sich bildenden Wasserstoff einen unangenehmen Geruch verleihen. Wird graues Roheisen

in derselben Weise behandelt, so bleibt der graphitartig beigemengte Kohlenstoff als solcher zurück, während nur der chemisch gebundene in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht. Außer Kohlenstoff enthält das Roheisen auch noch Silicium, Mangan, Phosphor und Schwefel.

Darstellung. Das Roheisen wird in den Hochöfen aus den Erzen gewonnen.

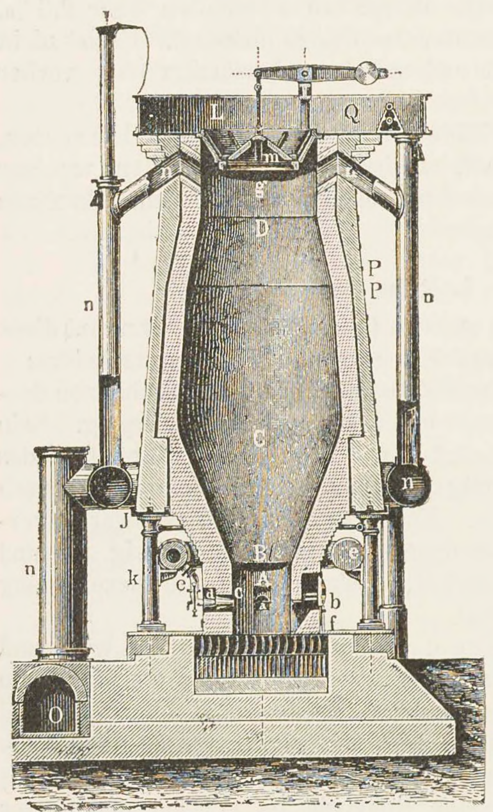


Fig. 18.

Der untere Teil des Hochofens (Fig. 18 und 19) besteht aus einem kurzen, zylindrischen Raum, dem Gestell A, daran schließt sich ein umgekehrter, abgestumpfter Kegel B bis C (Rast) und an letzteren ein aufrechtstehender längerer, gleichfalls abgestumpfter Kegel, der Schacht, C bis D oder g. Den obern Teil des Schachtes bezeichnet man als die Gicht. Die Wände und der Boden bestehen aus feuerfesten Steinen. Die Schachtmauer ist nach unten noch weiter fortgesetzt und stützt sich auf eine starke, ringförmige Gußplatte J, die von mehreren Säulen k getragen wird. Sie ist von einem Blechmantel umgeben, der jedoch nicht dicht anschließt, sondern einen kleinen Spielraum läßt. Schacht, Rast und Gestell werden durch schmiedeiserne Ringe, P, P, zusammengehalten. Unter der Gichtöffnung zweigen Rohrleitungen, n, n, ab, durch welche bei geschlossener Gicht die Hochofengase entweichen. Den Gichtverschluß bildet ein eiserner Kegel m, welcher in die Öffnung des Fülltrichters L genau paßt und dieselbe für gewöhnlich ab-

schließt. Läßt man nun den Kegel m etwas tiefer herab, so bildet sich eine ringförmige Öffnung, durch welche der Hochofen gefüllt wird. In dem Gestell befinden sich rings herum mehrere Öffnungen a, in welchen die Blaseformen c, konische, doppelwandige Metallkegel, die mit Wasser gekühlt werden, stecken. In diese Formen münden kurze Rohrstücke oder die Düsen d, welche mit der Windleitung e und dem Gebläse in Verbindung stehen. Mittels der Düsen wird heiße Luft in den Hochofen gepreßt. An einer Seite fehlt die entsprechende Öffnung für die Blaseform, dafür ist etwas tiefer die Schlackenform b angebracht, durch welche die geschmolzene Schlacke abfließt. Im untersten Teil des Gestells befindet sich eine Öffnung f, das Stichloch, aus dem das angesammelte flüssige Roheisen abgezapft wird. Während des Betriebs ist dasselbe mit tonhaltigem, feuerfestem Sand zugestopft.

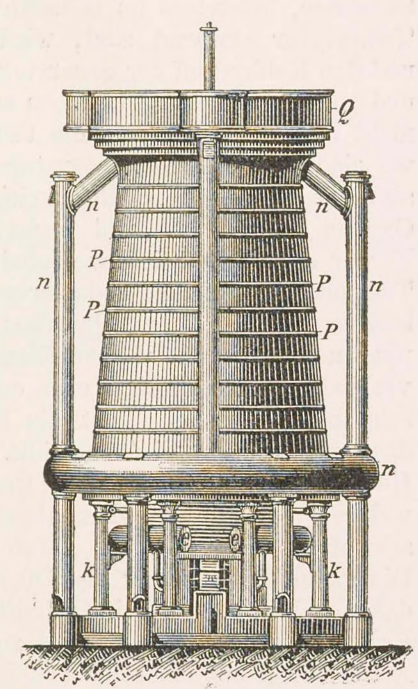


Fig. 19.

Bevor die Eisenerze in den Hochofen kommen, werden sie häufig für sich erhitzt oder geröstet, um Wasser und Kohlensäureanhydrid auszutreiben und eine Auflockerung der Erze zu erzielen; hierauf werden sie mit schlackebildenden Bestandteilen gemengt. Diese sollen mit den Verunreinigungen der Erze zu einer glasähnlichen Masse, der Schlacke, zusammenschmelzen. Je nach den Beimengungen werden die schlackeliefernden Materialien daher verschieden sein, bald Quarz bald Ton oder Calciumkarbonat. Diese Mischung kommt abwechslungsweise mit einer gewissen Menge von Brennmaterial durch die Gicht in den Hochofen. Früher verwendete man als Heizmittel Holzkohle, heutzutage vorzugsweise Koks. Der wesentlichste Prozeß im Hochofen ist die Reduktion der Eisenoxyde. Dieselbe findet teils durch den Kohlenstoff des Brennmaterials, größtenteils aber

durch das im untern Raum entstandene Kohlenoxyd statt, weil dasselbe gasförmig ist und in das Innere der Erze eindringen kann. In dem Gestell, wo erhitzte Luft in die glühende Koks eingeblasen wird, verbrennt der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd, dieses muß dann über die darüberliegenden glühenden Koksschichten streichen und geht dabei in Kohlenoxyd über. In den höheren Schichten, besonders im Schachte, wo die Erze auf eine höhere Temperatur erwärmt sind, wird ihnen durch das Kohlenoxyd und den Kohlenstoff der Sauerstoff entzogen, indem Kohlendioxyd und reines, schwammiges Eisen entstehen. Letzteres bleibt aber nicht rein, es gelangt in die tieferen Schichten des Hochofens, wo eine viel höhere Temperatur herrscht; hierbei verbindet es sich mit Kohlenstoff. Gleichzeitig wird das Mangan aus seinen Oxyden freigemacht und legiert sich dann mit dem Eisen. Ferner entstehen bei Anwesenheit von Eisen und bei der hohen Temperatur durch die reduzierende Wirkung der Kohle aus den beigemengten Silikaten, Phosphaten und Sulfaten Silicium, Phosphor und Schwefel, welche Elemente sich gleichfalls mit Eisen verbinden. Auf diese Weise entsteht das Roheisen, welches schmilzt. Nebenbei findet die Bildung der Schlacke statt, die das geschmolzene Eisen umhüllt. Beide sammeln sich auf dem Herd des Hochofens an, zu unterst das geschmolzene Roheisen, welches von Zeit zu Zeit abgelassen wird, darüber die geschmolzene Schlacke, die durch die erwähnte Öffnung abfließt. Die ganze Beschickung des Ofens sinkt nieder und es müssen daher in bestimmten Zeitabschnitten durch die Gicht wieder neue Erze und neues Brennmaterial zugegeben werden. Je nach der Art der Erze und der schlackenbildenden Bestandteile sowie nach der eingehaltenen Temperatur erhält man weißes oder graues Roheisen. Die höchste Temperatur wird in der Nähe der Düsen erzeugt, die Kohlung findet besonders in dem weitesten Ofenraum statt. Die Gase im obern Teil des Hochofens sind reich an Kohlenoxyd, daher läßt man sie nicht in die Luft entweichen, sondern leitet sie ab und benützt sie zum Erhitzen des Gebläsewindes etc.

Die als Nebenprodukt erhaltene Schlacke wird zu Bausteinen (Schlackensteinen) und zu Zement verwendet.

II. Schmiedbares Eisen.

Einteilung und Eigenschaften. Je nachdem man es bei seiner Darstellung im erweichten oder völlig flüssigen Zustand erhält, unterscheidet man zwei Hauptarten davon:

a) Schweißeisen. Es wird im zähflüssigen Zustand, in größeren oder kleineren Körnern, erhalten; es ist daher in seiner Masse nicht immer gleichmäßig und stets schlackenhaltig. Die kohlenstoffreicheren Sorten sind härtbar und werden Schweißstahl genannt.

b) Flußeisen. Dasselbe wird im flüssigen Zustand gewonnen, daher ist es durch seine Masse hindurch gleichmäßig und schlackenfrei. Seine kohlenstoffreicheren Sorten sind härtbar und werden als Flußstahl bezeichnet.

Das schmiedbare Eisen enthält zwischen 0,04 und 2,6 % Kohlenstoff, meistens weniger als 1 %; Silicium, Schwefel und Phosphor sind ebenfalls in sehr geringer Menge darin enthalten. Je geringer der Kohlenstoffgehalt, desto dehnbarer und weicher ist das Eisen, um so höher liegt aber sein Schmelzpunkt. Das kohlenstoffärmste schmilzt bei etwa 1400—1600° und besitzt das spezifische Gewicht 7,4—8; es bildet das eigentliche Schmiede- oder Stabeisen. Die Festigkeit des schmiedbaren Eisens ist größer als die des Roheisens, ihr Maximum erreicht sie bei etwa 1 % Kohlenstoff. Beträgt der Kohlenstoffgehalt über 0,5 %, so kann das Eisen härter gemacht werden oder es ist härtbar; man nennt es dann Stahl. Wenn gleichzeitig noch andere Metalle mit dem Eisen legiert sind, so besitzt es diese Eigenschaft auch bei weniger als 0,5 % Kohlenstoff. Derselbe schmilzt bei 1300—1500°, hat ein spezifisches Gewicht von 7,4—7,8 und besitzt einen körnigen Bruch, während das kohlenstoffarme schmiedbare Eisen, besonders im verarbeiteten Zustand, einen sehnigen oder faserigen Bruch hat. Das schmiedbare Eisen ist schweißbar, d. h. zwei glühende Stücke können durch Hämmern in eines vereinigt werden, weil es nämlich vor dem Schmelzen teigähnlich erweicht. Größere Mengen von Schwefel machen es rotbrüchig, d. h. man kann es in dem glühenden Zustand nicht hämmern, ohne daß es rissig wird, bei größerem Phosphorgehalt wird es kaltbrüchig, und Silicium in erheblicherer Menge bedingt Faulbruch, es kann weder warm noch kalt gehämmert werden, ohne Risse zu erhalten. Der wesentlichste Unterschied zwischen Stahl und Stabeisen besteht darin, daß ersterer gehärtet werden kann. Wenn man ihn nämlich auf höhere Temperatur, etwa 700°, erhitzt und dann rasch abkühlt durch Eintauchen in kaltes Wasser oder eine Salzlösung, so nimmt er eine größere Härte an. Dieselbe wird dabei um so bedeutender, je rascher die Abkühlung erfolgt und je beträchtlicher letztere ist. Sie kann so groß werden, daß Glas von Stahl geritzt wird. Diese Härte kann dem

Stahl wieder entzogen werden, wenn man ihn auf höhere Temperatur erhitzt und dann langsam erkalten läßt. Er verliert um so mehr von seiner Härte, je höher er erhitzt wurde, erlangt aber dafür eine größere Elastizität. Man nennt dies das Anlassen des Stahles. Dabei zeigt er auf seiner Oberfläche je nach der Temperatur verschiedene Farben, die von dünnen Oxydschichten herrühren und Anlauffarben heißen. So erscheint er bei 220° gelb, wird dann braun, bei 260° purpurrot, dann violett, hellblau und bei 300° dunkelblau. Diese Anlauffarben benützt man in der Praxis zur richtigen Beurteilung des größeren oder geringeren Härtegrades, welcher dem Stahl für bestimmte Anwendungen zu Messern, Sägen etc. erteilt werden soll.

Darstellung. Um aus dem Roheisen schmiedbares Eisen zu erhalten muß demselben vorzugsweise Kohlenstoff sowie auch

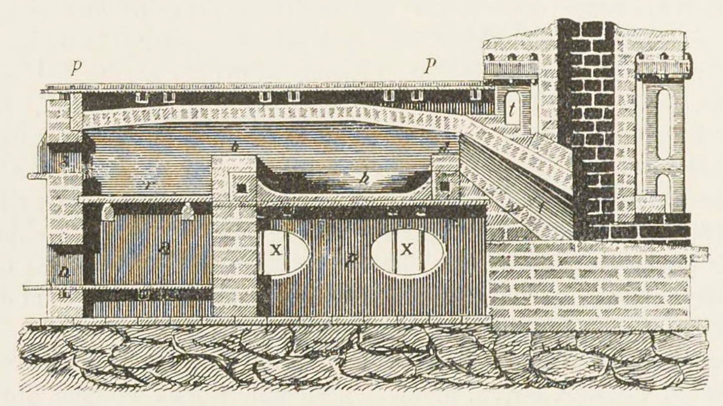


Fig. 20.

Silicium, Phosphor und Schwefel entzogen werden. Es geschieht dies durch Erhitzen unter Luftzutritt, wobei diese Elemente verbrennen; auch durch den Sauerstoff hinzugesetzter Eisenoxyde kann diese Verbrennung teilweise bewerkstelligt werden. Je nach der Art der Ausführung unterscheidet man:

1. Frischen,
2. Puddeln,
3. das Bessemer-Verfahren (Bessemern),
4. das Martin-Siemens-Verfahren.

Bei den beiden ersten Methoden wird Schweißeisen und Schweißstahl, bei den zwei letzteren Flußeisen und Flußstahl erhalten.

Zum Frischen kann nur reines Brennmaterial, Holzkohle, angewendet werden, daher ist es nur noch in holzreichen Gegenden

üblich. Das Roheisen wird in offenen Herden auf Holzkohlenfeuer geschmolzen und mittels Gebläse Luft darauf geblasen, wodurch es entkohlt wird. Man erhält dabei je nach der Dauer des Verfahrens Stahl oder Stabeisen. Die entstandene Schlacke wird aus dem teigigen Produkt durch Hämmern herausgepreßt.

Beim Puddeln kommt das Eisen nicht direkt mit dem Brennmaterial in Berührung, deshalb kann dazu Steinkohle angewendet werden. Es wird in Flammöfen ausgeführt, wie Fig. 20 einen solchen im Vertikal-, Fig. 21 im Horizontalschnitt zeigt; h ist der Herd aus feuerfesten Steinen, r der Rost der Heizung. Meistens wird jetzt Gasheizung mit Regeneratoren angewendet.

Auf dem Herde h wird etwas Schlacke und darüber das Roheisen ausgebreitet. Dasselbe schmilzt, und durch die den

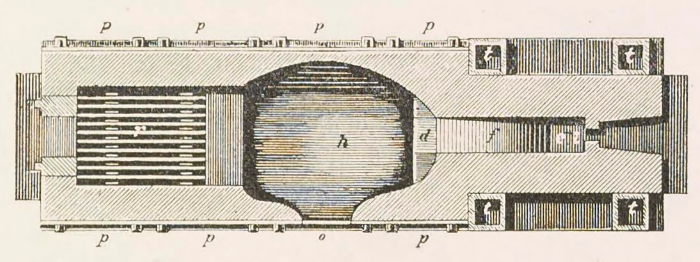


Fig. 21.

Heizgasen beigemengte Luft wird der Kohlenstoff verbrannt, auch wird an der Oberfläche ein Teil des Eisens in Oxyd übergeführt. Damit das geschmolzene Eisen der Luft beständig eine neue Oberfläche darbiete, wird das Eisenbad mittels eiserner Stangen von der seitlichen Öffnung o aus umgerührt (to puddle = rühren), dabei auch das entstandene Eisenoxyd mit dem noch kohlenstoffreichen Eisen in Berührung gebracht, wodurch gleichfalls der Kohlenstoff oxydiert wird. Außerdem verbrennen auch Mangan, Silicium, Phosphor und Schwefel teilweise. Das entstandene Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd entweicht, während die Oxyde der übrigen Elemente in die Schlacke gehen. In dem Maße als der Kohlenstoff verbrennt, wird das Eisen schwerer schmelzbar und zähflüssiger. Zu einem gewissen Zeitpunkt, je nachdem man Stahl oder Schmiedeeisen erzeugen will, wird der von Schlacke durchdrungene, teigige Eisenklumpen (Luppe) mit Zangen herausgenommen und mittels kräftiger Hammerschläge die Schlacke herausgepreßt.

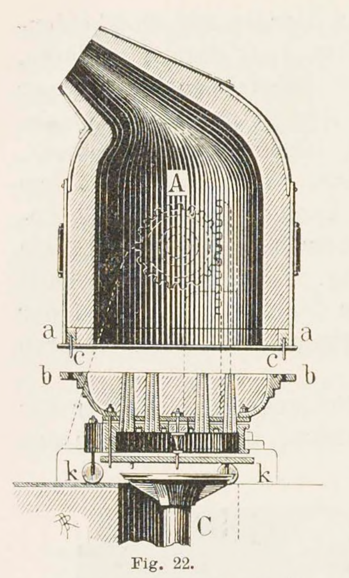


Fig. 22.

Das Bessemer-Verfahren, welches 1856 von dem Engländer Bessemer eingeführt wurde, besteht darin, daß man durch geschmolzenes Roheisen Luft hindurchbläst, wodurch eine rasche Verbrennung von Silicium und Kohlenstoff stattfindet. Dazu wird ein birnförmiges Gefäß A (Fig. 22 und 23), die Bessemer-Birne oder der Konverter, benützt. Dasselbe ist um zwei Zapfen, wovon der eine für die Windleitung durchbohrt ist, drehbar. Außen besteht es aus Schmiedeeisen, innen aber aus feuerfestem Material, besonders Quarz und Ton. Der abnehmbare Boden ist mit feinen Kanälen versehen (Fig. 22). Daran schließt sich unten ein Windkasten M an, der durch die Leitung D und die hohle Achse, um welche die Birne drehbar ist, mit einem kräftigen Gebläse in Verbindung

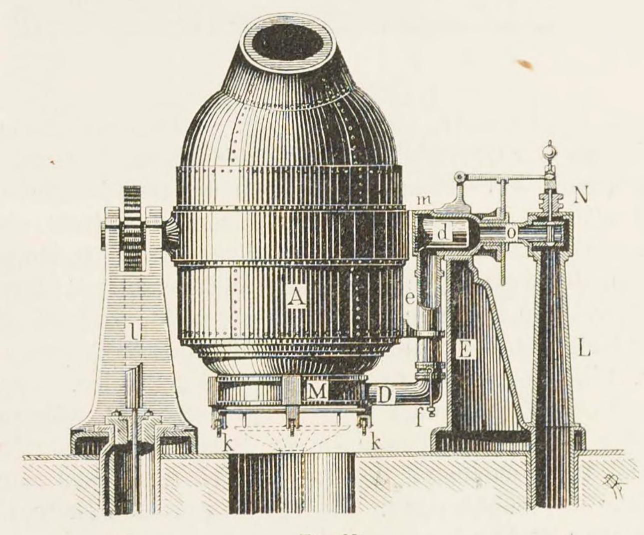


Fig. 23.

steht. Zum Bessemer-Verfahren eignet sich besonders siliciumreiches Eisen, weil durch die Verbrennung des Siliciums die

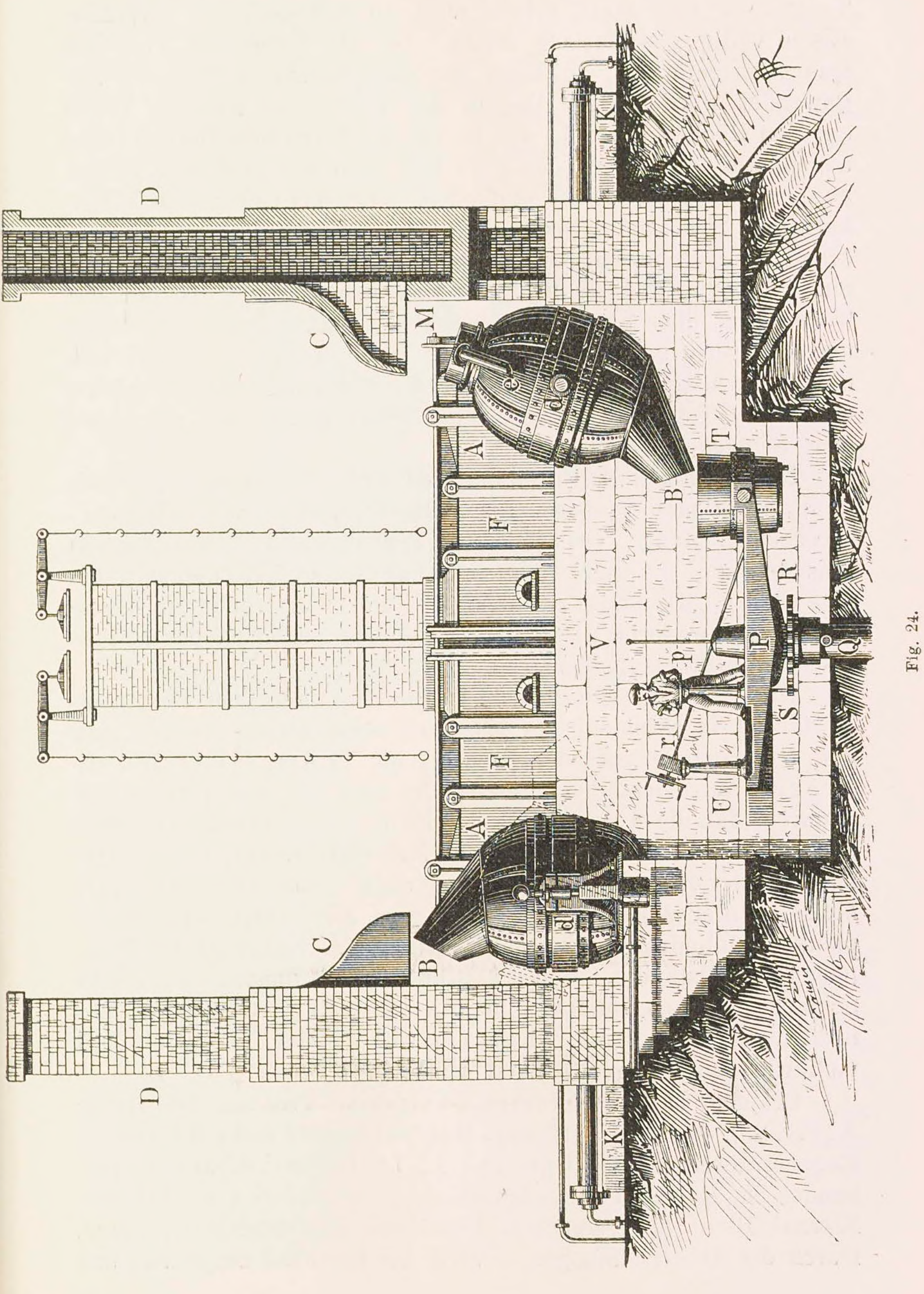


Fig. 24.

Temperatur sehr stark erhöht wird, so daß auch das entkohlte Eisen völlig geschmolzen bleibt. Ist die Birne mit Ton und Quarz ausgefüttert, so kann nur phosphorarmes Roheisen angewendet werden. Bei Beginn des Verfahrens wird die Birne auf den Rücken gestellt, wie in Fig. 24 durch punktierte Linien angedeutet ist. Durch den Hals läßt man eine geeignete Menge geschmolzenen Roheisens einfließen, setzt das Gebläse in Tätigkeit und richtet die Birne auf. Die Luft wird durch das geschmolzene Roheisen hindurchgepreßt, wodurch zunächst Silicium, Mangan und ein Teil des Eisens verbrennen, so daß die Temperatur über den Schmelzpunkt des entkohlten Eisens steigt und der Birneninhalt längere Zeit flüssig bleibt. Hierauf verbrennt auch der Kohlenstoff. Die nicht flüchtigen Oxyde bilden mit einem Teil des quarzhaltigen Birnenfutters eine geschmolzene Schlacke.

Nach vollendeter Entkohlung wird die Birne umgekippt und, je nachdem man Flußeisen oder Stahl erzeugen will, eine entsprechende Menge von Roheisen (Spiegeleisen, Ferromangan) hinzugesetzt. Es wird dann nochmals kurze Zeit geblasen um eine innige Mischung zu erreichen und wiederholt die Birne umgekippt, wodurch zuerst die entstandene Schlacke, dann Flußeisen oder Stahl ausfließen.

Um stark phosphorhaltiges Roheisen nach dem Bessemer-Verfahren in schmiedbares Eisen zu verwandeln, wendet man den sogenannten basischen Prozeß oder Thomas-Gilchrist-Prozeß an. Derselbe unterscheidet sich von dem vorigen nur dadurch, daß die Ausfütterung der Birne aus gebranntem Dolomit oder Magnesit, also aus basischem Material besteht, ferner setzt man bei der Beschickung der Birne auch etwas gebrannten Kalk hinzu. Unter diesen Bedingungen geht alles entstehende Phosphorsäureanhydrid in Phosphate über und es verbrennt der Phosphor fast vollständig. Man erhält eine an Calciumphosphat reiche Schlacke, die sogenannte Thomasschlacke, welche im gemahlenen Zustand als Thomasmehl in der Landwirtschaft vielfältig zum Düngen benützt wird.

Bei dem Martin-Siemens-Verfahren wird auf dem Herde A (Fig. 25), der aus feuerfestem Material besteht und mit Siemens-Regeneratoren (G, G′, Gas- und L, L′, Luftregeneratoren) verbunden ist, Roheisen mit Schmiedeeisen (besonders verschiedenen Eisenabfällen) in geeignetem Verhältnis zusammengeschmolzen. Durch die Arbeitsöffnungen a wird das Eisenbad umgerührt und

gemischt. Man erhält auf diese Weise Stahl. Wird dem Bad auch noch Eisenoxyd, Roteisenstein etc. beigemengt oder läßt man die oxydierende Flamme längere Zeit auf das geschmolzene Metall einwirken, so erhält man Flußeisen. Bei Anwendung phosphorhaltigen Roheisens muß das Herdfutter aus einem basischen Material (gebranntem Dolomit oder Magnesit) bestehen und außerdem setzt man beim Einschmelzen gebrannten Kalk hinzu.

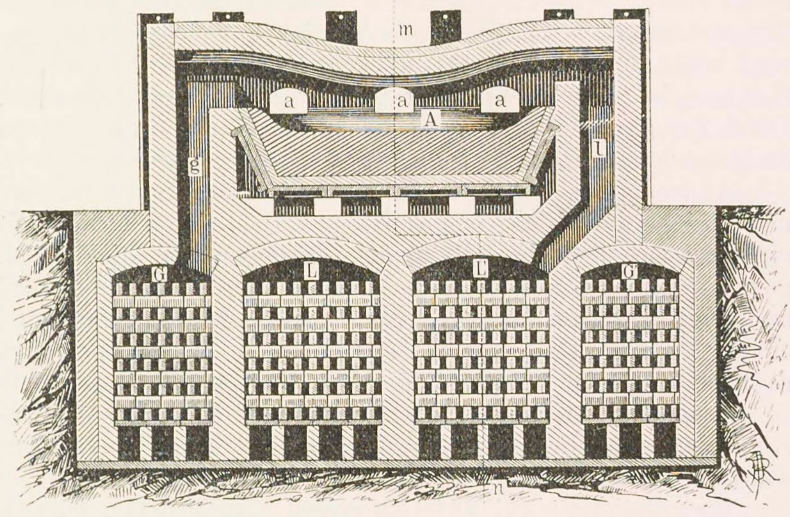


Fig. 25.

Zementstahl. Da der Stahl von dem Schmiedeeisen sich durch einen höheren Kohlenstoffgehalt unterscheidet, so kann derselbe auch aus letzterem dargestellt werden durch Hinzuführen von Kohlenstoff. Den so erhaltenen Stahl bezeichnet man als Zementstahl. Es werden zu diesem Zwecke Schmiedeeisenstäbe mit Holzkohlenpulver, welchem man oft auch stickstoffhaltige Knochenkohle beimengt, in Tonkästen geschichtet, verschlossen und längere Zeit der Glühhitze ausgesetzt, wodurch das Eisen Kohlenstoff aufnimmt. In ähnlicher Weise stellt man in Persien und Indien den Damast- oder Wootz-Stahl her. Sehr reines Schmiedeeisen wird mit bestimmten Holzarten und Blättern in bedeckten Tiegeln erhitzt. Dieser Stahl ist in seiner Masse ziemlich ungleichmäßig, indem kohlenstoffreichere und kohlenstoffärmere Schichten abwechseln, die beim Ätzen mit Säuren verschieden stark angegriffen werden. Deshalb entstehen hierbei verschiedene Zeichnungen (Damaszener Klingen).

Auch die übrigen Stahlsorten, besonders Schweißstahl, sind meistens ungleichmäßig in ihrer Masse. Um sie gleichmäßig zu erhalten, werden sie entweder in feuerfesten Tiegeln umgeschmolzen, wodurch Gußstahl (Tiegelstahl) entsteht, oder es werden mehrere Stahlstäbe bündel- oder garbenförmig zusammengelegt und durch Schweißen oder Walzen im glühenden Zustand vereinigt und so gleichsam gemengt, wodurch man Gärbstahl erhält. Beim Umgießen des Stahles setzt man häufig um Blasenräume zu vermeiden etwas Aluminium, welches desoxydierend wirkt, hinzu. Stahl für besondere Zwecke wird in neuerer Zeit auch im elektrischen Ofen teils erzeugt, teils umgeschmolzen. Durch Zusatz von einigen Prozenten Nickel oder Wolfram werden Stahlsorten von hoher Festigkeit und Härte gewonnen.

An trockener Luft bleibt das Eisen unverändert, an feuchter und kohlensäurehaltiger dagegen rostet es, d. h. es verwandelt sich nach und nach in gelb-braunes Eisenhydroxyd. Schließlich geht es durch die ganze Masse in Rost über. Geschützt wird es durch Überziehen mit andern Metallen, wie mit Zink, Zinn etc., mit Fetten, Ölfarben, Lacken und mit Email. Von Säuren wird es leicht angegriffen, indem die betreffenden Eisensalze entstehen und mit Ausnahme der Salpetersäure außerdem Wasserstoff. Das eigentümliche Verhalten zu starker Salpetersäure wurde bei dieser schon erwähnt.

Anwendung. Es findet in seinen verschiedenen Formen die mannigfaltigste Anwendung zu Werkzeugen, Geräten, Gußwaren, Maschinen, im Bauwesen etc.

Verbindungen des Eisens.

Das Eisen bildet vorzugsweise zwei Reihen von Verbindungen, nämlich die Oxydul- oder Ferro- und die Oxyd- oder Ferriverbindungen. Bedeutet R ein einwertiges Säureradikal, so ist die allgemeine Formel für die

Ferroverbindungen:	Ferriverbindungen:
$Fe R_2$,	$Fe R_3$.

Die Oxydulverbindungen sind im wasserhaltigen Zustande meistens grünlich, im wasserfreien farblos oder gelblich. Die Oxydverbindungen sind gelb-braun.

Die ersteren haben das Bestreben in die letzteren überzugehen, sich gern mit andern Elementen oder Radikalen zu verbinden.

Ferroverbindungen.

Denselben liegt als Base das **Ferrohydroxyd** oder **Eisenhydroxydul**, $Fe(OH)_2$, zu Grunde. Es wird, wenn man ein Eisenoxydulsalz mit Alkalihydroxyd versetzt, als ein weißer, flockiger Niederschlag erhalten, der sehr unbeständig ist und sich gern mit Sauerstoff und den Wasserbestandteilen verbindet, wodurch das braune Hydroxyd entsteht. Wird Eisen in verdünnten Säuren aufgelöst, so entstehen Ferrosalze.

Ferrosulfat, Eisenvitriol, grüner Vitriol, $FeSO_4 + 7H_2O$, wird erhalten durch Auflösen von Eisen in Schwefelsäure. Im großen stellt man Eisenvitriol durch Verwittern von Magnetkies oder Rösten und Verwittern von Schwefelkies her. Die verwitterten Massen werden mit Wasser behandelt, wobei sich der Eisenvitriol auflöst. Beim Erkalten der konzentrierten Lösung scheiden sich grüne Kristalle des monoklinen Systems aus. In Wasser ist er ziemlich leicht löslich ($^{70}/_{100}$). Sind die Kristalle trocken, so bleiben sie an der Luft längere Zeit unverändert, im feuchten Zustand dagegen oder an feuchter Luft verbinden sie sich mit Sauerstoff und werden gelb-braun. Eisenvitriol wird besonders verwendet in der Färberei, zur Tintenfabrikation und als Desinfektionsmittel oder vielmehr als Mittel, um den üblen Geruch in Abortgruben zu beseitigen; mit dem Schwefelammonium derselben bildet er zwei geruchlose Verbindungen, nämlich Schwefeleisen und Ammoniumsulfat. Ferner dient er zur Herstellung der rauchenden Schwefelsäure und des Eisenoxyds.

Ferrokarbonat, $FeCO_3$, kommt, wie schon erwähnt, als Eisenspat in der Natur vor. Fügt man zu der Lösung eines Eisenoxydulsalzes ein Alkalikarbonat, so entsteht ein weißer Niederschlag von Eisenkarbonat, das sich aber bald zersetzt, indem es unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs und des Wassers in braunes Eisenhydroxyd übergeht. Das Ferrobikarbonat kommt in manchem kohlensäurehaltigen Mineralwasser, in den sogenannten Stahlwässern (Pyrmont) vor.

Eisensulfür, Ferrosulfid, Einfach-Schwefeleisen, FeS, wird durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel in den geeigneten Gewichtsverhältnissen gewonnen. Es bildet eine dunkel bronzefarbene Masse. Eisensulfür wird ferner als flockiger, schwarzer Niederschlag erhalten, wenn man zu der Lösung eines Eisensalzes Schwefelammonium hinzusetzt. In Säuren löst es sich leicht auf. Man benützt es besonders zur Herstellung von Schwefelwasserstoff.

Ferriverbindungen.

Ferrioxyd, Eisenoxyd, Fe_2O_3, und **Ferrihydroxyd, Eisenhydroxyd,** $Fe(OH)_3$. Schon bei den Eisenerzen wurde erwähnt, daß das Eisenoxyd als Roteisenstein in der Natur vorkommt. Es wird auch künstlich dargestellt durch Erhitzen von Eisenhydroxyd oder von Ferrosulfat (s. rauchende Schwefelsäure). Das Eisenoxyd bildet ein rotes bis rotbraunes Pulver, welches je nach der Darstellung etwas verschieden in der Farbenabstufung ist. In Säuren löst es sich beim Erwärmen allmählich auf. Unter dem Namen Englischrot oder Polierrot, auch Poté, wird es als Farbe, sowie als Poliermittel und das in der Natur vorkommende als wertvolles Eisenerz benützt.

Setzt man zur Auflösung eines Ferrisalzes Ammoniak, so scheidet sich ein flockiger, brauner Niederschlag ab, der Eisenhydroxyd ist:

$$FeCl_3 + 3(NH_4OH) = 3NH_4Cl + Fe(OH)_3.$$

Der Rost besteht gleichfalls aus Eisenhydroxyd. Beim längeren Aufbewahren geht es unter teilweisem Austritt des Wasser- und Sauerstoffs in andere Hydroxyde über, z. B.:

$$4Fe(OH)_3 - 3H_2O = (Fe_2)_2O_9H_6.$$

Diese Zusammensetzung kommt dem sehr verbreiteten Brauneisenstein (s. diesen) zu.

Eisenoxyduloxyd, $FeO . Fe_2O_3 = Fe_3O_4$. Diese Verbindung von Eisenoxydul und -oxyd tritt in der Natur als Magneteisenstein auf. Auch der Eisenhammerschlag, der beim Schmieden des glühenden Eisens in Blättchen abspringt, besteht aus derselben. Wird Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet, so bildet sich gleichfalls Eisenoxyduloxyd.

Ferrichlorid, Eisenchlorid, $FeCl_3$, entsteht beim Auflösen von Eisenoxyd oder -hydroxyd in Salzsäure. Löst man metallisches Eisen in Salzsäure auf, so entsteht nur Ferrochlorid. Leitet man in die Lösung desselben Chlor ein, dann verbindet sich dieses direkt damit zu Ferrichlorid:

$$FeCl_2 + Cl = FeCl_3.$$

Es bildet im Kristallwasser-haltigen Zustand eine gelbe, kristallinische Masse, die an der Luft zerfließlich ist. In Wasser löst es sich leicht zu einer gelb-braun gefärbten Flüssigkeit auf. Im wasserfreien Zustand kann es nur durch Erhitzen von Eisen in trockenem Chlor erhalten werden. Eisenchlorid wird in der Medizin und Färberei verwendet.

An diese Verbindungen reihen sich an:

Eisen- oder **Schwefelkies** (Pyrit), FeS_2. Derselbe kommt sehr verbreitet und in großen Mengen als Mineral vor. Oft enthält er, wenn auch nur sehr wenig, Silber und Gold. Er kristallisiert im regulären System (vergl. Fig. 56 und 61, I. Teil), häufig in Würfeln, dann tritt er sehr oft körnig kristallinisch auf. Er besitzt messing- bis speisgelbe Farbe und lebhaften Metallglanz. Sein Pulver oder Strich ist bräunlich-schwarz. H = 6,5; spezifisches Gewicht 5. Der Schwefelkies dient besonders zur Darstellung von Schwefelsäure, Schwefel und Eisenvitriol.

Seltener ist der **Magnetkies,** Fe_7S_8, den man auch als eine Verbindung von $5FeS$ mit Fe_2S_3 betrachten kann. Er tritt meistens kristallinisch mit bronzegelber oder tombakbrauner Farbe auf. Zum Unterschied von dem vorigen Mineral wirkt er fast immer auf die Magnetnadel und löst sich in Salzsäure auf. Der Magnetkies verwittert sehr leicht und wird daher gern zur Darstellung des Eisenvitriols verwendet.

Arsenkies, $FeAsS$, bildet rhombische Kristalle oder körnig kristallinische Massen. Er ist silberweiß bis stahlgrau und dient besonders zur Darstellung des Arsens.

Die Eisensalze färben die Borax- oder Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme blaßgrün, in der Oxydationsflamme in der Hitze braunrot, in der Kälte grünlich-gelb. Wird Schwefelwasserstoff in ein Ferrisalz eingeleitet, so scheidet sich Schwefel ab, indem das Salz zur Ferroverbindung reduziert wird. In den letzteren erzeugt Schwefelwasserstoff keine Veränderung. Schwefelammon gibt sowohl in den Oxyd- wie in den Oxydulverbindungen einen schwarzen Niederschlag von Eisensulfür, weil die ersteren zuerst zu Ferrosalzen reduziert werden. Alkalihydroxyde, auch Ammoniak, erzeugen in Ferrisalzen sogleich einen rot-braunen Niederschlag von Eisenhydroxyd, in Ferrosalzen zunächst einen weißlichen von Hydroxydul, der rasch grünlich und schließlich braun wird, weil er in Ferrihydroxyd sich verwandelt. Gelbes Blutlaugensalz bewirkt in Oxydulsalzen einen weißen, an der Luft blau werdenden, in den Oxydsalzen sofort einen blauen Niederschlag. Rotes Blutlaugensalz fällt Ferrosalze blau, Ferrisalze dagegen nicht, diese werden nur braun gefärbt.

Das Eisen ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Mangan (Manganium). $Mn^{II, III, IV, VI u. VII}$ (54,93) 56.

Vorkommen. Dieses Metall kommt nicht gediegen in der Natur vor, dagegen ziemlich verbreitet in Verbindungen, besonders in verschiedenen Oxyden. Häufig begleitet es in geringen Mengen das Eisen in seinen Erzen, wie in dem Eisenspat. Die wichtigsten Manganerze sind:

Braunstein (Pyrolusit), MnO_2. Er kristallisiert in rhombischen, säulenförmigen Kristallen, tritt aber meistens stenglig, strahlig oder faserig kristallinisch auf. Der Braunstein besitzt Metallglanz und schwarze Farbe, sein Strich ist schwarz. $H = 2,5$; spezifisches Gewicht 4,6. Er wird zur Darstellung der Manganverbindungen, von Chlor, Sauerstoff und in der Glasfabrikation verwendet.

Manganit, MnO_2H, kommt in rhombischen Säulen und sehr häufig stenglig oder strahlig kristallinisch vor. Er ist dunkel stahlgrau bis eisenschwarz; sein Strich ist braun. $H = 3,5$; spezifisches Gewicht = 4,3. Manganit wird wie Braunstein verwendet.

Darstellung und Eigenschaften. Das Mangan wird erhalten, indem man eines seiner Oxyde bei hoher Temperatur mit Kohle oder mit Aluminium nach dem Verfahren von Goldschmidt reduziert. Es ist ein grauweißes Metall mit einem rötlichen Schein, sehr hart, spröde und schwer schmelzbar (bei etwa 1245°). An der Luft ist es ziemlich beständig. Das Wasser zersetzt es in der Siedehitze. Sein spezifisches Gewicht ist 7,1—7,4. Manganreiches Eisen oder sogenanntes Ferromangan wird im Hochofen erzeugt und bei der Stahlgewinnung benützt.

Verbindungen des Mangans.

Mit Sauerstoff bildet es eine Reihe von Oxyden, teils basenteils säurebildende. Die ersteren sind zusammengesetzt wie die entsprechenden Eisen-, die letzteren wie die analogen Schwefelverbindungen.

Manganooxyd oder **Manganoxydul,** MnO, und **Manganhydroxydul,** $Mn(OH)_2$. Letzteres ist die Base der Mangano- oder Manganoxydulsalze, welche die beständigsten Mangansalze sind. Versetzt man die Lösung eines solchen Mangansalzes mit Kalilauge, so scheidet sich das Manganhydroxydul als ein weißer Niederschlag ab, der aber unter Luftzutritt bald in braunes Hydroxyd übergeht.

Die allgemeine Formel der Manganosalze ist MnR_2; sie entsprechen den Ferroverbindungen. Im wasserhaltigen Zustand sind sie rosenrot gefärbt, wie:

Manganosulfat: $MnSO_4 + 5H_2O$. (Bei gewöhnlicher Temperatur auskristallisiert.)

Manganchlorür: $MnCl_2 + 4H_2O$,

Manganokarbonat: $MnCO_3$, kommt ziemlich selten als Manganspat in der Natur vor.

Manganioxyd oder **Manganoxyd,** Mn_2O_3, und **Mangani-** oder **Manganhydroyxd,** $Mn(OH)_3$, liegen den Manganiverbindungen zu Grunde, die den Ferriverbindungen entsprechen, aber wenig beständig sind.

Die allgemeine Formel derselben ist MnR_3. Tritt aus dem Manganhydroxyd ein Molekül Wasser aus, so entsteht MnO_2H:

$$Mn(OH)_3 - H_2O = MnO_2H,$$

das den Manganit bildet.

Zu den säurebildenden Oxyden sind zu rechnen:

MnO_2, Mangandi- oder Mangansuperoxyd,
MnO_3, Mangantrioxyd oder Mangansäureanhydrid,
Mn_2O_7, Übermangansäureanhydrid.

Mangandioxyd kommt, wie schon erwähnt, als Braunstein in der Natur vor und ist das wichtigste Manganmineral.

Mangantrioxyd und **Mangansäure,** H_2MnO_4, den betreffenden Schwefelverbindungen entsprechend, sind äußerst unbeständig. Auch die Salze der Mangansäure oder die Manganate sind nur im trockenen Zustand haltbar, während sie in wässeriger Lösung ebenfalls leicht veränderlich sind.

Kaliummanganat, K_2MnO_4, entsteht, wenn man 2 Gew.-Tl. Braunstein, 2 Gew.-Tl. Ätzkali und 1 Gew.-Tl. chlorsaures Kalium zusammenschmilzt. Es bildet sich eine dunkelgrüne Masse, die sich in Wasser mit tiefgrüner Farbe löst. Diese Färbung ist den mangansauren Salzen eigen. Sie ist aber sehr vergänglich, bald geht sie in bläulichgrün, violett und schließlich in rotviolett über. (Daher auch ursprünglich die Bezeichnung mineralisches Chamäleon für diese Verbindung, welche Benennung später auf die Lösung der folgenden Verbindung übertragen wurde.) Dieser Farbenwechsel beruht auf dem allmählichen Übergang des Manganats in Permanganat oder übermangansaures Salz, wie es folgende Gleichung andeutet:

$$3K_2MnO_4 + 3H_2O = \underset{\text{Wasserhaltiges Mangansuperoxyd.}}{MnO_2 . OH_2} + \underset{\text{Kaliumpermanganat.}}{2KMnO_4} + 4KOH.$$

Noch rascher erfolgt dieser Übergang, wenn eine Säure, wie Schwefel- oder Kohlensäure, das entstehende Kaliumhydroxyd hinwegnimmt. Zur Darstellung des

Kaliumpermanganats oder übermangansauren Kaliums leitet man daher in obige Lösung Kohlendioxyd ein oder man neutralisiert mit Schwefelsäure. Wird die von dem ausgeschiedenen, wasserhaltigen Braunstein getrennte Lösung bis zur Kristallisation eingedampft, so scheidet sich das Salz beim Erkalten in dunkel gefärbten, stahlblau glänzenden Prismen oder Nadeln aus. Auch durch den elektrischen Strom bei Anwendung eines Diaphragmas wird im Anodenraum Kaliummanganat in Kaliumpermanganat übergeführt. In Wasser löst es sich mit äußerst intensiv rotvioletter Farbe. Es ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Ferrosalze werden in Ferriverbindungen, schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt, wobei die violette Farbe verschwindet. Auch organische Substanzen werden von der Lösung des übermangansauren Kaliums lebhaft oxydiert, deshalb darf sie nicht durch Papier filtriert werden. Häufig wird es als Desinfektionsmittel, in sehr verdünnter Lösung als mit Vorsicht zu gebrauchendes Mundwasser, zum Braunbeizen von Holz etc. verwendet.

Die **Permangansäure,** $HMnO_4$, ist nur in wässeriger Lösung bekannt; auch das **Anhydrid der Übermangansäure,** Mn_2O_7 wurde dargestellt.

Die Manganverbindungen können besonders daran leicht erkannt werden, daß sie, mit Salpeter und Natriumkarbonat auf dem Platinblech zusammengeschmolzen, eine grüne Schmelze von mangansaurem Salz geben. Die Boraxperle färben sie in der Oxydationsflamme violett, in der Reduktionsflamme wird sie farblos. Schwefelammonium gibt in Mangansalzlösungen einen rötlichen Niederschlag von Schwefelmangan.

Kobalt (Cobaltum). $Co^{II \text{ und } III}$, (58,97) 59.

Vorkommen. Es begleitet häufig das Nickel in seinen Erzen. Seine wichtigsten Mineralien sind:

Speiskobalt, $CoAs_2$; Kobalt ist darin häufig zum Teil durch Nickel und Eisen vertreten. Derselbe kommt in Kristallen des regulären Systems, ferner körnig kristallinisch vor. Er ist zinnweiß bis grau, stark metallglänzend.

Glanzkobalt oder **Kobaltglanz,** $CoAsS$; für Kobalt ist ebenfalls oft etwas Nickel und Eisen eingetreten. Er kommt ebenso kristallisiert oder kristallinisch wie das vorige Mineral vor und besitzt starken Metallglanz. Seine Farbe ist schwach rötlich. Beide Mineralien werden zur Herstellung des Kobalts und der Kobaltverbindungen benützt. Im gerösteten Zustand bezeichnet man sie als Zaffer oder Safflor.

Darstellung und Eigenschaften. Das Kobalt wird erhalten, wenn man sein Oxyd, mit Kohle gemengt, stark glüht. Es bildet ein stahlgraues Metall mit einem Stich ins Rötliche, schmilzt bei 1530°, ist schmiedbar und magnetisch. An trockener Luft ist es unveränderlich, an feuchter oxydiert es sich allmählich. Von Säuren wird es gelöst. Als Metall findet es keine Anwendung.

Verbindungen des Kobalts.

Wie das Eisen bildet es zwei Reihen von Verbindungen, nämlich Oxydul- oder Kobalto- und Oxyd- oder Kobaltiverbindungen. Von den einfachen Salzen sind nur die der ersteren Reihe entsprechenden beständig. Denselben liegt das **Kobalthydroxydul,** $Co(OH)_2$, bezw. das **Kobaltoxydul,** CoO, zu Grunde. Die allgemeine Formel der Kobaltsalze ist daher CoR_2. Sie sind im wasserhaltigen Zustand dunkel rosenrot, im wasserfreien blau gefärbt.

Kobaltchlorür, $CoCl_2 + 6H_2O$, wird durch Auflösen von Kobaltoxyd in Salzsäure erhalten, wobei Chlor entweicht. Wird mit einer Auflösung desselben auf Papier geschrieben, so sind nach dem Trocknen die Schriftzüge unsichtbar. Wird aber das Papier erwärmt, so verliert das Salz Wasser und es tritt dann die intensivere Blaufärbung hervor (sympathetische Tinte). In ähnlicher Weise werden Kobaltsalze für Bilder benützt, welche die Feuchtigkeit der Luft, bezw. die Witterungsänderung anzeigen sollen.

Smalte. Dieselbe ist ein blaues Glas, nämlich Kalium-Kobaltsilikat. Sie wird erhalten, indem man Zaffer mit Pottasche und Quarz zusammenschmilzt. Das erhaltene Glas wird in kaltes Wasser gegossen, gepocht, gemahlen und geschlämmt. Häufig wird sie als Farbe benützt, dann besonders zum Färben von Glas und Porzellan.

Kobaltoxyd, Co_2O_3, und **Kobalthydroxyd,** $Co(OH)_3$, sind schwarze Pulver. Letzteres wird erhalten, wenn man zu einer Kobaltsalzlösung eine Lösung von Chlorkalk setzt. Beim schwachen Erhitzen erhält man daraus das Oxyd, das zum Blaufärben des Glases und Porzellans Anwendung findet.

Die Kobaltverbindungen sind besonders dadurch ausgezeichnet, daß sie die Boraxperle in der Oxydations- und Reduktionsflamme blau färben. Schwefelammon erzeugt in Kobaltsalzlösungen schwarzes Schwefelkobalt, CoS, das in verdünnter Salzsäure schwer löslich ist.

Nickel (Niccolum). $Ni^{II \text{ und } III}$, (58,68) 58,5.

Vorkommen. Nickel kommt gediegen nur in geringer Menge in Meteorsteinen vor. Häufig tritt es verbunden mit

Arsen auf und begleitet fast immer das Kobalt. Die wichtigsten Nickelerze sind:

Rotnickelkies oder **Kupfernickel**, NiAs. Ein Teil des Nickels ist fast immer durch Kobalt und Eisen ersetzt. Er kommt selten in hexagonalen Kristallen vor, meistens in körnig kristallinischen Massen von licht kupferroter Farbe. Sein Strich ist bräunlich-schwarz. H = 5,5; spezifisches Gewicht 7,5. (Wegen seiner kupferähnlichen Farbe glaubten früher die Bergleute, er müßte Kupfer enthalten. Da sie trotz der größten Anstrengungen daraus kein Kupfer gewinnen konnten, gaben sie ihm den Schimpfnamen Kupfernickel, Nickel, daher auch der Name des Metalls.)

Garnierit. Derselbe ist wasserhaltiges Nickel-Magnesiumsilikat und kommt in dichten, grün gefärbten Massen, besonders in Neucaledonien vor.

Darstellung. Aus diesen Erzen, namentlich aus dem Kupfernickel, wird zunächst ein an Arsennickel reicheres Produkt oder Nickelspeise gewonnen. Oft werden auch nickelhaltige Magnetkiese auf Nickel verarbeitet, wobei man zuerst ein an Schwefelnickel reiches Material, einen sogenannten Nickelstein, herstellt. Die hierzu angewendeten Verfahren beruhen auf der großen Affinität des Nickels zu Arsen und Schwefel, die namentlich größer ist als jene des Eisens. Werden daher schwefel- und arsenhaltige Nickelerze, die von Eisen und Kobalt begleitet sind, teilweise geröstet, so daß die Metalle nur zum Teil in Oxyde übergehen und dann mit schlackebildenden Substanzen, wie Quarz und kohlensaurem Calcium, geschmolzen, so wird das Nickeloxydul mit dem noch unveränderten Schwefel- oder Arseneisen in Nickelsulfid oder -arsenid und Eisenoxydul sich umsetzen. Letzteres geht dann in die Schlacke. Ähnlich verhält es sich mit dem Kobalt. Das erhaltene Produkt ist daher reicher an Nickel als wie das angewendete Erz. Durch öfteres Wiederholen dieser Operationen wird das Eisen sowie der größte Teil des Kobalts verschlackt. Der Nickelstein oder die Nickelspeise wird dann vollständig geröstet und das dabei entstandene Nickeloxydul durch Erhitzen mit Kohle reduziert. Mengt man das Nickeloxydul mit einem Bindemittel, wie mit Sirup oder mit Mehl und Wasser, schneidet den erhaltenen Teigkuchen in Würfel, die nach dem Trocknen in bedeckten Tiegeln stark erhitzt werden, so erhält man das Nickel in Würfeln (Würfelnickel).

Eigenschaften. Das Nickel ist grauweiß, sehr politur-

fähig und stark glänzend. Es läßt sich zu Draht ausziehen und zu Blech auswalzen, ist schmiedbar und schweißbar. Es schmilzt etwas leichter wie Schmiedeeisen, nämlich bei 1455°. An der Luft bleibt das Nickel unverändert. Es ist magnetisch und hat das spezifische Gewicht 8,8. Von Salz- und Schwefelsäure wird es langsam, von Salpetersäure rasch gelöst.

Anwendung. Das Nickel wird zu Geräten und zu verschiedenen Legierungen, wie zu Neusilber, Nickelmünzen (25 % Ni und 75 % Cu), benützt, ferner zum Überziehen von Eisen (Vernickeln). Neuerdings wird es auch dem Stahl zugesetzt, wodurch der feste und widerstandsfähige Nickelstahl entsteht.

Verbindungen des Nickels.

Es bildet wie das Kobalt zwei Reihen von Verbindungen, nämlich Oxydulverbindungen, denen als Base das grüne **Nickelhydroxydul,** $Ni(OH)_2$, und Oxydverbindungen, welchen das schwarze **Nickelhydroxyd,** $Ni(OH)_3$, zu Grunde liegt. Nur die Salze der ersteren Reihe sind beständig.

Lösliche Nickelverbindungen sind giftig.

Die Nickeloxydulsalze von der allgemeinen Formel NiR_2 sind im wasserhaltigen Zustand grün, im wasserfreien gelblich. **Nickelsulfat, Nickelvitriol,** $NiSO_4 + 7H_2O$, bildet grün gefärbte, säulenförmige Kristalle des rhombischen Systems. Mit Ammonsulfat bildet es das ziemlich schwer lösliche Doppelsalz $NiSO_4 . (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$, welches besonders zum galvanischen Vernickeln benützt wird.

Die Nickelsalze färben die Boraxperle in der Oxydationsflamme in der Hitze violettrot, nach dem Erkalten braunrot. Ammoniak erzeugt in ihren Auflösungen in geringer Menge einen apfelgrünen Niederschlag von Nickelhydroxydul, der sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löst. Schwefelammonium gibt einen schwarzen Niederschlag von NiS, der in verdünnter Salzsäure nur wenig löslich ist.

Chromgruppe.

Die Metalle dieser Gruppe treten zwei-, drei- und sechswertig auf. Sie schließen sich an die vorhergehenden an, da sie ganz ähnlich zusammengesetzte basenbildende Oxyde wie das Eisen liefern, unterscheiden sich aber von denselben dadurch, daß sie außerdem beständige Trioxyde bilden, welche säurebildend sind und dem Schwefeltrioxyd entsprechen.

Chrom (Chromium). $Cr^{II, III \text{ und } VI}$, 52.

Vorkommen. Das Chrom kommt nur verbunden und in beschränkter Menge in der Natur vor, hauptsächlich als:

Chromeisenstein (Chromit), $FeO \cdot Cr_2O_3 = FeCr_2O_4$. Derselbe ist ganz analog wie Magneteisenstein zusammengesetzt, indem an die Stelle des Eisenoxyds Chromoxyd getreten ist; er ist auch mit diesem Mineral isomorph. Selten kommt er in regulären Kristallen vor, meistens kristallinisch bis dicht. Chromeisenstein ist bräunlich schwarz, sein Strich braun, vornehmlich besitzt er Fettglanz. H = 5,5; spezifisches Gewicht 4,5.

Darstellung und Eigenschaften. Das Chrom wird am einfachsten durch Reduktion des Chromoxyds mit Kohle im elektrischen Ofen oder durch Reduktion mit Aluminiumpulver erhalten.

Es ist ein stahlgraues, sehr hartes und sprödes Metall, das schwieriger als Platin schmilzt. Als Metall für sich hat es keine Anwendung. Chromeisenlegierungen werden als Ferrochrom in der Stahlfabrikation zur Gewinnung sehr dichter und fester Stahlsorten benützt. Die Verbindungen des Chroms sind besonders durch charakteristische Farben ausgezeichnet, daher auch der Name des Metalls (von chroma, die Farbe).

Verbindungen des Chroms.

Seine basenbildenden Oxyde entsprechen in der Zusammensetzung denen des Eisens.

Chromoxydul, CrO, und **Chromhydroxydul,** $Cr(OH)_2$, sowie die davon sich ableitenden Chromoxydul- oder Chromoverbindungen sind äußerst unbeständig, sie gehen mit Begierde in die Chromoxyd- oder Chromiverbindungen über. Die allgemeine Formel der letzteren ist CrR_3. Im wasserhaltigen Zustand sind sie grün oder violett gefärbt.

Chromoxyd, Cr_2O_3, und **Chromhydroxyd,** $Cr(OH)_3$. Letzteres wird erhalten, wenn man ein Chromisalz mit Ammoniak versetzt. Es entsteht ein schmutzig grüner, flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen ein ebenso gefärbtes Pulver darstellt. Wird es auf höhere Temperatur erhitzt, so verliert es Wasser und geht in das lebhafter gefärbte Chromoxyd über. Ist letzteres stark erhitzt worden, so ist es in Säuren nicht mehr oder nur sehr schwer löslich. Das Chromoxyd wird besonders in der Glas- und Porzellanmalerei verwendet, da es Glasflüsse schön grün färbt. Auch als grüne, nicht giftige Farbe wird es benützt. Für letzteren Zweck wird auch ein Chromhydroxyd von anderer Zusammensetzung dargestellt, indem man saures chromsaures Kalium mit Borsäure mischt und erhitzt. Unter

Sauerstoffentwicklung bildet sich dann ein Chromhydroxyd, das bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser als schön grün gefärbtes Pulver zurückbleibt (Guignets Grün). Dasselbe leitet sich von dem gewöhnlichen Chromhydroxyd durch Austritt von einem Molekül Wasser aus je zwei Molekülen Chromhydroxyd ab:

$$2\,Cr(OH)_3 - H_2O = Cr_2O(OH)_4.$$

Chromisulfat, $Cr_2(SO_4)_3$, verhält sich ähnlich wie Aluminiumsulfat. Es bildet mit Kaliumsulfat den ziemlich schwer löslichen, dunkel violett gefärbten **Chromalaun,** $Cr(SO_4)_2K + 12\,H_2O$. Man erhält denselben, wenn man die Lösung von saurem chromsaurem Kalium mit der entsprechenden Menge von Schwefelsäure versetzt und Schwefeldioxyd einleitet:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3\,SO_2 = 2\,Cr(SO_4)_2K + H_2O.$$

Hierbei ist darauf zu achten, daß sich die Flüssigkeit nicht zu sehr, nicht über 70°, erwärmt. Beim Stehen der Lösung kristallisiert der Chromalaun, der isomorph mit dem Aluminium-Kaliumalaun ist, aus.

Außer den erwähnten Oxyden bildet das Chrom auch ein säurebildendes Oxyd, nämlich

Chromtrioxyd oder **Chromsäureanhydrid,** CrO_3. Versetzt man die gesättigte Auflösung von saurem chromsaurem Kalium mit dem 1½fachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure, so scheiden sich beim Stehen schön rot gefärbte Nadeln dieses Oxyds aus. Die erkaltete Flüssigkeit gießt man von den Kristallen ab und läßt letztere auf einem mit Asbest verstopften Trichter abtropfen. Legt man sie dann auf unglasiertes Porzellan, so wird die Mutterlauge aufgesaugt. Das Chromtrioxyd bildet rote Nadeln mit einem blauen Schiller. In Wasser ist es sehr leicht löslich und an der Luft zerfließlich. Es wirkt kräftig oxydierend, namentlich auch auf verschiedene organische Substanzen, darf daher nicht mit Papier in Berührung gebracht werden, beim stärkeren Erhitzen zerfällt es in Sauerstoff und Chromoxyd. Die sich davon ableitende Säure H_2CrO_4, die der Schwefelsäure entspricht, ist nicht mit Sicherheit bekannt. Sie zerfällt in Wasser und Chromtrioxyd. Die Salze der Chromsäure bezeichnet man auch als Chromate. Man kennt neutrale und saure Salze. Die letzteren sind abweichend von den gewöhnlich sauren Salzen zusammengesetzt, weil sie keinen Wasserstoff mehr enthalten; sie können als neutrale Salze betrachtet werden,

die mit Chromtrioxyd verbunden sind, oder als Anhydride der wahren sauren Salze:

$$Me_2CrO_4 \quad \text{oder} \quad Cr\begin{cases} -OMe \\ =O \\ =O \\ -OMe \end{cases}$$

Neutrales Chromat.

$$Me_2CrO_4 + CrO_3 = Me_2Cr_2O_7$$

oder

$$\begin{matrix} CrO_2 \begin{cases} OMe \\ OH \end{cases} \\ CrO_2 \begin{cases} OH \\ OMe \end{cases} \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CrO_2 \begin{cases} OMe \\ \end{cases} \\ >O \\ CrO_2 \begin{cases} \\ OMe \end{cases} \end{matrix}$$

Saures oder Bi-Chromat.

Die ersteren sind meistens gelb von Farbe, die letzteren orangerot.

Kaliumbichromat, saures oder **rotes chromsaures Kalium,** $K_2Cr_2O_7$. Dasselbe wird jetzt meistens aus dem Natriumbichromat durch Umsetzen mit Chlorkalium erhalten:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2KCl = K_2Cr_2O_7 + 2NaCl.$$

Die entstandenen Produkte können durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser voneinander getrennt werden. Das Kaliumbichromat bildet gelbrote, trikline Prismen. In heißem Wasser ist es leicht, in kaltem dagegen ziemlich schwierig löslich ($^{10}/_{100}$).

Es dient als Oxydationsmittel, ferner in der Färberei und zur Herstellung anderer Chromverbindungen (s. Chromisulfat).

Kaliumchromat, neutrales oder **gelbes chromsaures Kalium,** K_2CrO_4, wird aus dem vorigen Salz erhalten, indem man die Auflösung desselben so lange mit Pottasche versetzt, bis die Farbe gelb geworden ist und zur Kristallisation verdampft:

$$K_2Cr_2O_7 + K_2CO_3 = 2K_2CrO_4 + CO_2.$$

Es bildet zitronengelbe, in Wasser leicht lösliche Kristalle.

Natriumbichromat, $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$, wird neuerdings zunächst aus dem Chromeisenstein gewonnen und dann zur Darstellung des entsprechenden Kaliumsalzes benützt. Fein gepulverter Chromeisenstein wird mit Ätzkalk und etwas Soda unter Luftzutritt stark erhitzt, wobei Calcium- neben wenig Natriumchromat entsteht:

$$2Cr_2O_3 . FeO + 4CaO + 7O = 4CaCrO_4 + Fe_2O_3.$$

In ähnlicher Weise bildet sich hierbei Natriumchromat, nur entweicht dabei Kohlendioxyd. Durch Behandlung der Schmelze mit Sodalösung wird das chromsaure Calcium in Natriumchromat und unlösliches Calciumkarbonat verwandelt. Die von letzterem

getrennte Lösung wird teilweise eingedampft und mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure versetzt. Es scheidet sich dann Natriumsulfat aus. Beim weiteren Eindampfen erhält man das Natriumbichromat in roten, in Wasser leicht löslichen Kristallen. Außer zur Darstellung des Kaliumbichromats dient es auch als Oxydationsmittel.

Die Chromverbindungen sind vor allem durch ihre Farbe ausgezeichnet. Die Boraxperle färben sie sowohl in der Oxydations- wie Reduktionsflamme schön grün. Schmilzt man sie mit Salpeter und Soda auf dem Platinblech, so erhält man eine gelbe Schmelze. Wird die Lösung eines chromsauren Salzes mit essigsaurem Blei versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag von Bleichromat, der in Essigsäure unlöslich ist.

Von den selteneren Metallen sind zu erwähnen:

Molybdän, Mo, 96. Es kommt hauptsächlich als Molybdänglanz, MoS_2, in graphitähnlichen, sich fettig anfühlenden Blättchen vor. Mit Sauerstoff bildet es das wichtige Trioxyd MoO_3, von dem sich die Molybdänsäure H_2MoO_4 ableitet. Das Ammonsalz der letzteren wird besonders zum Nachweis und zur Bestimmung der Phosphorsäure benützt.

Uran, U, 238,5, kommt besonders als Uranpecherz vor, $UO_2 . 2UO_3$. Das Uranoxyd färbt Glas grüngelb.

Radium, Rd. Im Uranpecherz (Pechblende) kommt in minimalen Mengen neben Verbindungen anderer Elemente auch eine solche des wundersamen Radiums vor. Bisher wurde weder das Element selbst noch dessen Verbindungen rein erhalten. Sie verhalten sich ähnlich wie die Baryumverbindungen. Ihre hervorragendste Eigenschaft ist, daß sie Strahlen aussenden, welche das Elektroskop entladen, auf das photographische Papier wirken und undurchsichtige Stoffe, auch Metalle, in nicht zu dicker Schicht durchdringen: sie sind radioaktiv. Außerdem besitzen sie auch merkwürdige physiologische Eigenschaften.

Schwermetalle der Magnesiumgruppe.

Die hierher gehörigen Metalle zeigen im allgemeinen große Ähnlichkeit mit dem Magnesium, unterscheiden sich aber doch sehr wesentlich durch das Verhalten ihrer Schwefelverbindungen.

Zink (Zincum). Zn^{II}, (65,37) 65,5.

Vorkommen. Das Zink kommt nicht fertig gebildet in der Natur vor, in ziemlicher Menge aber in verschiedenen Verbindungen. Besonders wichtig sind:

Zinkblende, ZnS. Häufig ist darin ein Teil des Zinks durch Eisen und auch durch Cadmium vertreten. Sie kristallisiert in regulären Kristallen, kommt aber öfter blätterig und strahlig kristallinisch vor. Ihre Farbe ist honiggelb bis nelkenbraun und häufig braun-schwarz. Sie ist durchsichtig bis undurchsichtig und diamantglänzend. $H = 3,5$; spezifisches Gewicht 4. Die Zinkblende löst sich in heißer Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Sie dient besonders zur Herstellung

von Zink und Zinksulfat und, wenn Cadmium-haltig, auch zur Gewinnung dieses Metalls.

Zinkspat oder **edler Galmei,** $ZnCO_3$. Ein Teil des Zinks ist oft durch Eisen, Calcium und auch Cadmium ersetzt. Er kristallisiert hexagonal und ist isomorph mit Kalkspat; häufiger tritt er körnig kristallinisch, dicht bis erdig auf. Zinkspat ist weiß bis gelblich oder grau-weiß, glasglänzend bis matt. Von Salzsäure wird er in der Kälte unter Aufbrausen gelöst, dient ebenfalls zur Zink- und Cadmiumgewinnung.

Kieselzinkerz oder **gewöhnlicher Galmei,** $Zn_2SiO_4 + H_2O$, kommt seltener vor. Er bildet glasglänzende rhombische Kristalle, die oft zu traubigen und nierenförmigen Massen verwachsen sind.

Darstellung. Zur Darstellung des Zinkes werden die genannten Mineralien zuerst geröstet, wobei Zinkblende und edler Galmei in Zinkoxyd übergehen und im ersteren Fall Schwefeldioxyd, im letzteren Kohlendioxyd entweichen; Kieselzinkerz verliert nur sein Wasser. Die gerösteten Erze werden dann, mit Kohle gemengt, in Tonröhren (belgisches Verfahren) oder in Tonmuffeln (schlesisches), die mit einer Vorlage versehen sind, auf hohe Temperatur erhitzt, wobei folgender Prozeß stattfindet:

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Das entstandene Zink verwandelt sich in Dampf, der in Vorlagen verdichtet wird.

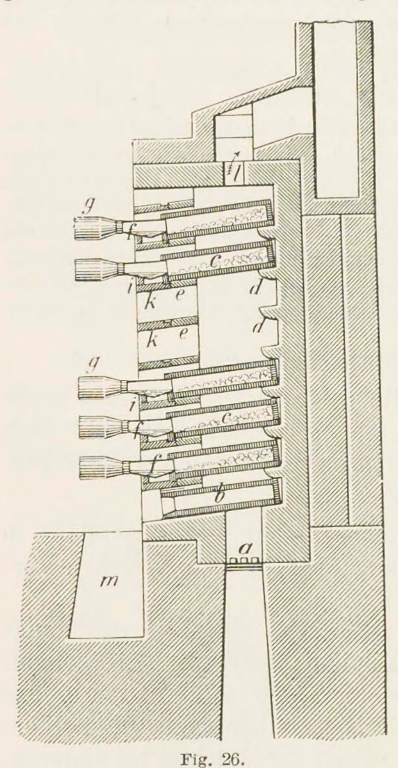


Fig. 26.

In Fig. 26 ist ein belgischer Ofen dargestellt. a ist der Rost (meistens wird jetzt Gasfeuerung angewendet), c sind Röhren aus feuerfestem Ton, die sich in großer Zahl in dem Ofen befinden, f sind die Vorlagen, g an die letzteren angesteckte Blechtüten (konische Blechgefäße), in welchen sich der Rest des Metalldampfes noch verdichtet. In f sammelt sich das

Zink an und wird von Zeit zu Zeit gesammelt, indem man die Tüte, in der sich ein Gemisch von Zinkpulver und Zinkoxyd (Zinkstaub) befindet, hinwegnimmt und das Zink aus der Vorlage in einen untergehaltenen Löffel herauskrückt.

Eigenschaften. Das Zink besitzt eine bläulich-weiße Farbe, starken Metallglanz und blätterigen Bruch. Es schmilzt bei 423° und siedet bei etwa 920°, kann deshalb destilliert werden. Sein spezifisches Gewicht beträgt 6,9. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde, zwischen 200 und 100° aber dehnbar, kann daher innerhalb dieser Temperatur zu Blech ausgewalzt und zu Draht ausgezogen werden; bei 200° wird es wieder spröde. Beim Liegen an der Luft überzieht sich das Zink mit einer grauweißen Schicht von basisch kohlensaurem Zink, welches das darunter liegende Metall vor weiterer Veränderung schützt. Wird es unter Luftzutritt über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so verbrennt es lebhaft mit bläulich weißer Flamme zu Zinkoxyd. Von Säuren wird es leicht aufgelöst, auch von Essigsäure wird es angegriffen. Die Zinkverbindungen sind giftig.

Anwendung. Das Zink hat eine mannigfaltige Anwendung. Als Blech dient es zum Dachdecken, zu Wasserbehältern und zu Röhren. Ferner benutzt man es zu Zinkguß, Ornamenten, Statuen etc., zu verschiedenen Legierungen, wie Messing, Neusilber, zum Überziehen von Eisen, um es vor Rost zu schützen.

Das verzinkte Eisenblech wird erhalten, wenn man gut gereinigtes Blech in geschmolzenes Zink taucht, oder es wird auf galvanischem Wege hergestellt. Eisenröhren werden gleichfalls mit Zink überzogen, wodurch man die sogenannten galvanisierten Röhren erhält. Zinkgefäße dürfen nicht zum Aufbewahren von Speisen benützt werden. Das gewöhnliche Zink enthält in der Regel geringe Mengen anderer Metalle, besonders Eisen. Rein wird es durch Destillation erhalten.

Zinkgrau oder Zinkstaub, die als Reduktionsmittel und als Anstrichfarbe benützt werden, sind Gemenge von fein verteiltem Zink und Zinkoxyd und werden am Anfang der Zinkdestillation bei der Zinkdarstellung in den Vorlagen erhalten.

Verbindungen des Zinks.

Das Zink bildet nur eine Reihe von Verbindungen, die ähnlich zusammengesetzt sind wie die entsprechenden Magnesiumverbindungen; ihre allgemeine Formel ist ZnR_2. Die Zink-

verbindungen sind farblos, wenn nicht die betreffende Säure gefärbt ist.

Zinkoxyd (Zinkweiß), ZnO, und **Zinkhydroxyd,** $Zn(OH)_2$. Das Zinkoxyd wird durch Verbrennen des Zinks an der Luft erhalten. Es bildet ein weißes, lockeres Pulver und wird unter dem Namen Zinkweiß als Anstrichfarbe benützt. Durch schwefelwasserstoffhaltige Luft wird es nicht gebräunt, was ein besonderer Vorteil dieser weißen Farbe ist. Beim Erhitzen färbt es sich gelb.

Versetzt man eine Zinksalzlösung mit Kalilauge in entsprechender Menge, so entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag von Zinkhydroxyd. Im Überschuß des Fällungsmittels löst sich dasselbe auf. Wird das Hydroxyd für sich erhitzt, so geht es in Zinkoxyd über.

Zinksulfid, ZnS, kommt, wie schon erwähnt, als Zinkblende in der Natur vor. Leitet man in eine neutrale Zinksalzlösung Schwefelwasserstoff, so fällt ein Teil des Zinks als weißes Schwefelzink aus; alles Zink wird ausgefällt, wenn man Schwefelammonium anwendet, weil dann keine freie Säure entsteht. In stärkeren Säuren, wie Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure, ist es löslich. Ein Gemisch von Zinksulfid und Baryumsulfat ist das als weiße Anstrichfarbe benützte Lithopon.

Zinkchlorid, $ZnCl_2$, wird erhalten durch Erhitzen von Zink im trockenen Chlorgas. Das überdestillierende und in der Vorlage sich ansammelnde Chlorzink erstarrt zu einer grau-weißen, kristallinischen, weichen Masse. Es ist äußerst zerfließlich. In wässeriger Lösung wird das Zinkchlorid durch Auflösen von Zink in Salzsäure erhalten. Daraus kann durch Abdampfen kein wasserfreies Chlorid gewonnen werden, weil schließlich Salzsäure entweicht und basisches Chlorzink erhalten wird:

$$Zn <^{Cl}_{Cl} + HOH = Zn <^{OH}_{Cl} + HCl.$$

Das Zinkchlorid wird angewendet um Holz vor Fäulnis zu schützen; letzteres wird mit einer Chlorzinklösung getränkt. Ferner dient seine Lösung als Lötwasser beim Löten der Metalle. Rührt man in eine konzentrierte Chlorzinklösung Zinkweiß, so erhält man eine Masse, die bald erhärtet, indem sich basisches Chlorzink bildet, und die daher als Kitt verwendet wird.

Zinksulfat, Zinkvitriol, weißer Vitriol, $ZnSO_4 + 7H_2O$, wird im großen erhalten, indem man Zinkblende bei niederer Temperatur röstet und dann die Masse mit Wasser auszieht.

Wird die Lösung zur Kristallisation eingedampft, so scheidet sich beim Erkalten das Sulfat aus. Auch beim Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure entsteht Zinkvitriol. Er bildet wasserklare, säulenförmige Kristalle des rhombischen Systems, die in Wasser leicht löslich sind. Zinksulfat wird in der Medizin benützt (Augenwasser).

Zinkkarbonat, $ZnCO_3$, kommt als Zinkspat in der Natur vor. Versetzt man eine Zinksalzlösung mit Alkalikarbonat, so erhält man einen flockigen, weißen Niederschlag von basisch kohlensaurem Zink.

Wird eine Zinkverbindung auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, dann mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und wieder geglüht, so erhält man eine grün gefärbte Masse (Rinmanns Grün, Zinkoxyd verbunden mit Kobaltoxydul). Mit Natriumkarbonat gemengt und auf der Kohle mit der Lötrohrflamme erhitzt, geben die Zinkverbindungen um die erhitzte Stelle einen Beschlag, der in der Hitze gelb, in der Kälte weiß ist. Schwefelammonium erzeugt in Zinksalzlösungen einen weißen Niederschlag von Schwefelzink.

Obwohl Galmei schon im Altertum bekannt war und zur Herstellung des Messings diente, so wird in Europa das Zink doch erst seit dem 18. Jahrhundert gewonnen.

Cadmium. Cd^{II}, 112,4.

Vorkommen und Darstellung. Dieses Metall hat große Ähnlichkeit mit dem Zink. Es begleitet meistens dasselbe in der Zinkblende und im Galmei, kommt aber nur in geringer Menge darin vor. Man erhält das Cadmium bei der Zinkgewinnung als Nebenprodukt. Da sich das Cadmiumoxyd leichter reduzieren läßt wie das Zinkoxyd und da ferner das metallische Cadmium leichter flüchtig ist wie Zink, so sammelt sich am Anfang der Zinkdestillation besonders Cadmium-haltiger Zinkstaub in den Vorlagen an. Daraus wird dann durch wiederholte Destillation mit Kohle bei möglichst niederer Temperatur Cadmium erhalten.

Eigenschaften und Anwendung. Es ist ein weißes, geschmeidiges Metall, das an der Luft beständig ist. Sein spezifisches Gewicht ist 8,6; es schmilzt bei 320° und siedet bei 760—770°. An der Luft über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verbrennt es zu braunem Cadmiumoxyd. In Salz-, Schwefel- und Salpetersäure ist es leicht löslich. Es wird besonders zur Herstellung leicht schmelzbarer Legierungen verwendet, wie zu dem Woodschen Metall, das aus 4 Tl. Wismut, 3 Tl. Blei,

1 Tl. Zinn und 1 Tl. Cadmium besteht und bei 60,5° schmilzt. Cadmiumamalgam dient auch als Zahnplombe, da es, frisch bereitet, weich ist, aber bald erhärtet.

Verbindungen des Cadmiums.

Wie das Zink bildet es nur eine Reihe von Verbindungen, welche die allgemeine Formel CdR_2 besitzen. Die Cadmiumsalze sind farblos.

Cadmiumsulfid, CdS, wird als schön gelber Niederschlag erhalten, wenn man in eine Cadmiumsalzlösung Schwefelwasserstoff einleitet. In verdünnten Säuren ist es unlöslich. Man benützt das Schwefelcadmium als Malerfarbe. In der Natur kommt es, aber nur selten, als Greenockit vor.

Metalle der Bleigruppe.

Hierher gehören besonders die zwei- und vierwertig auftretenden Metalle Blei und Zinn.

Blei (Plumbum). $Pb^{II \text{ und } IV}$, (207,10) 207.

Vorkommen. Es kommt in der Natur nur sehr selten gediegen vor, häufig aber in Verbindungen, namentlich als Bleiglanz und Weißbleierz.

Bleiglanz, PbS. Oft enthält derselbe etwas Silber, wenn auch nur 0,01 bis 1,0%. Er kristallisiert regulär, häufig in Würfeln (vergl. Fig. 56 und 60, I. Teil), ferner kommt er blätterig bis körnig kristallinisch vor, ist vollkommen nach Würfeln spaltbar, bleigrau, stark metallglänzend. H = 2,5; spezifisches Gewicht 7,5. Der Bleiglanz ist das wichtigste Bleierz. Viel seltener ist das

Weißbleierz (Cerussit), $PbCO_3$. Es kristallisiert rhombisch, oft tritt es stenglig bis körnig kristallinisch und dicht auf. Das Weißbleierz ist diamantglänzend, durchsichtig bis undurchsichtig, farblos oder weiß. In verdünnter Salpetersäure löst es sich unter Aufbrausen auf.

Grün- oder Braunbleierz (Pyromorphit) ist ähnlich zusammengesetzt wie Apatit und mit diesem isomorph. An die Stelle des Calciums ist Blei getreten. Es ist häufig grünlich bis braun gefärbt.

Darstellung. Beinahe alles Blei wird aus dem Bleiglanz gewonnen; die andern Bleierze werden mit dem Bleiglanz ver-

arbeitet. Man erhält daraus das Blei vorzugsweise nach zwei verschiedenen Verfahren, nämlich:

1. nach der Röstarbeit,
2. „ „ Niederschlagsarbeit.

Bei der Röstarbeit wird der Bleiglanz unvollständig geröstet, wobei Oxyd und Sulfat entsteht, welche dann mit noch unverändertem Sulfid gemengt sind:

$$\text{I. } PbS + 3\,O = PbO + SO_2.$$
$$\text{II. } PbS + 4\,O = PbSO_4.$$

Dieses Gemenge wird hierauf bei Luftabschluß stark erhitzt, wobei gleichsam der Schwefel des noch unveränderten Bleiglanzes als Reduktionsmittel auf das Bleioxyd und Bleisulfat einwirkt, wie es folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\text{I. } PbS + 2\,PbO = SO_2 + 3\,Pb.$$
$$\text{II. } PbS + PbSO_4 = 2\,SO_2 + 2\,Pb.$$

Es bildet sich also metallisches Blei, das im geschmolzenen Zustand ausfließt, und Schwefeldioxyd. Beide Prozesse, das Rösten und die darauffolgende Reduktion, nimmt man in einem Flammofen vor, wie Fig. 27 einen darstellt.

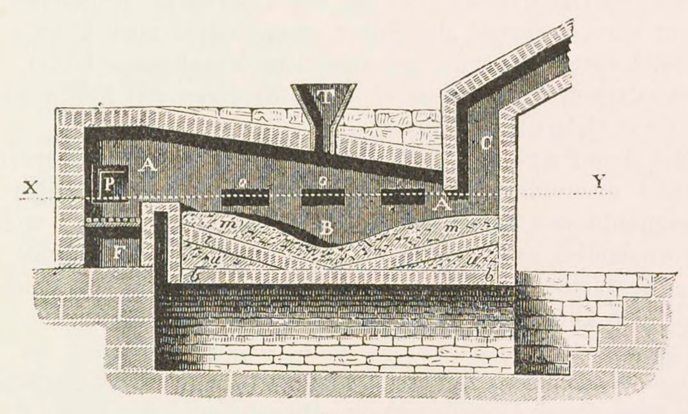


Fig. 27.

A ist der Feuerungsraum, B der sogenannte Sumpf, in dem sich das ausfließende Blei ansammelt und von dem tiefsten Punkt desselben durch eine seitliche Öffnung abgezogen werden kann, C ist die Esse, T Trichter zum Einfüllen von Erzen, b die Sohle, u, t und m Tonherd, o o o sind seitliche, verschließbare Arbeitsöffnungen. Während der Reduktionsperiode müssen die Luftöffnungen möglichst geschlossen sein.

Bei der Niederschlagsarbeit wird der Bleiglanz mit zerkleinertem Eisen gemengt und das Gemenge mit geeigneten Zuschlägen und Brennmaterial in niederen Gebläseschachtöfen geschmolzen. Dabei entzieht das Eisen dem Bleiglanz den Schwefel. Es entstehen metallisches Blei und Schwefeleisen, die sich auf dem Herd des Ofens im geschmolzenen Zustand ansammeln, und zwar unten das schwerere Blei, darüber das Schwefeleisen. Statt dem Bleiglanz fertiges Eisen beizumengen, fügt man Eisenerze und eisenreiche Schlacken hinzu. Es bildet sich dann während des Niederschmelzens Eisen.

Alles nach den eben erwähnten Methoden gewonnene Blei enthält noch verschiedene andere Metalle, wenn auch in geringen Mengen, und heißt Werkblei. War der benützte Bleiglanz silberhaltig, so befindet sich alles Silber im Werkblei. Daraus wird zunächst das Silber gewonnen, was entweder durch das Abtreiben (Treibverfahren) oder nach dem Parkes-Verfahren geschehen kann. Bei dem ersteren wird das silberreichere Werkblei auf muldenförmigen Herden unter Luftzutritt stark erhitzt. Es oxydiert sich dann nach und nach alles Blei zu Bleioxyd (Bleiglätte), das an der Oberfläche schwimmt und entfernt wird, während das Silber unverändert zurückbleibt und schließlich eine glänzende, geschmolzene Metallmasse bildet. Aus dem erhaltenen Bleioxyd wird durch Erhitzen mit Kohle wieder Blei (Frischblei) gewonnen.

Bei dem Parkes-Verfahren, besonders mit silberarmem Werkblei ausgeführt, mengt man das silberhaltige, über den Schmelzpunkt des Zinks erhitzte Blei mit etwas Zink, welches sich vornehmlich mit dem Silber legiert, nur sehr wenig mit dem Blei. Die bleihaltige Silber-Zinklegierung ist schwerer schmelzbar als das Blei und sammelt sich daher bei allmählicher Abkühlung an der Oberfläche als eine schaumige Masse an, die mittels durchlöcherter Löffel entfernt wird. Aus der abgeschöpften Masse wird durch Destillation die Hauptmenge des Zinks wieder gewonnen und durch darauffolgendes Abtreiben das Silber erhalten. Das etwas Zink enthaltende Blei wird dann stärker erhitzt und überhitzter Wasserdampf hindurchgeleitet. Dadurch wird besonders das Zink in Oxyd verwandelt, auch einige andere beigemengte Metalle werden oxydiert; die Oxyde sammeln sich an der Oberfläche an und können entfernt werden. Das erhaltene Blei bildet dann Handelsblei.

Eigenschaften. Das Blei hat auf frischer Schnittfläche

eine bläulich graue Farbe und lebhaften Metallglanz, der aber bald verschwindet, indem es sich mit einem grauen Oxyd (Suboxyd) überzieht, welches das darunter liegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. Es ist weich, abfärbend und dehnbar. Blei besitzt nur eine geringe Festigkeit. Sein spezifisches Gewicht ist 11,4; sein Schmelzpunkt liegt bei 330°. Bei sehr hoher Temperatur (etwa 1700°) verdampft es. Wird es im geschmolzenen Zustand der Luft ausgesetzt, so geht es allmählich in Bleioxyd (Bleiasche) über; alle löslichen Bleiverbindungen sind giftig.

Unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasser und Luft geht es in Bleihydroxyd über, das in reinem Wasser etwas löslich ist, nicht aber oder kaum in dem gewöhnlichen Wasser, das Sulfate oder Karbonate enthält. Es überzieht sich dann die Oberfläche, besonders bei Einwirkung harten Wassers, mit einer Schicht von unlöslichem Bleisulfat oder -karbonat, welche weitere Veränderungen des Metalls verhindert. Daher können Bleiröhren zur Wasserleitung benützt werden. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Säuren, auch schwachen, wie Essig, löst sich das Blei auf, indem sich die betreffenden Salze bilden, daher darf man in Bleigefäßen oder in solchen aus Bleilegierungen keine sauren Getränke oder Speisen aufbewahren.

Leicht wird das Blei von Salpetersäure aufgelöst. Von Schwefelsäure wird es nur in der Hitze angegriffen und wenn sie konzentriert ist. Daher eignet sich das Blei namentlich für die Kammern der Schwefelsäurefabriken. Von Salzsäure wird es nicht angegriffen.

Anwendung. Das Blei wird außer zu Röhren und Platten verwendet zum Gießen von Kugeln und Schroten (für letztere setzt man etwa 0,5 % Arsen hinzu, damit sie Kugelform annehmen und damit das Blei etwas härter wird). Ferner benützt man es zu Legierungen, wie zu Letternmetall für die Buchdruckerlettern, das aus 1 Teil Antimon und 4—5 Tl. Blei besteht. Das Antimon verleiht dem Blei große Härte (Hartblei). Legiert mit Zinn, verwendet man es zu Geräten, Deckeln, zum Lot etc. Endlich dient es zur Herstellung von Bleiverbindungen.

Verbindungen des Bleis.

Das Blei bildet vorzugsweise nur eine Reihe von Verbindungen, in denen es zweiwertig auftritt. Dieselben sind daher nach der allgemeinen Formel PbR_2 zusammengesetzt. Nur einzelne

Verbindungen sind bekannt, in welchen es vierwertig wirkt, denen daher die allgemeine Formel PbR_4 zukommt.

Bleioxyd, PbO, und **Bleihydroxyd,** $Pb(OH)_2$. Das Bleioxyd wird durch Erhitzen von Bleikarbonat oder von Blei unter Luftzutritt gewonnen. Wurde es bei niederer Temperatur im ungeschmolzenen Zustand erhalten, so bildet es ein gelbrotes Pulver (Massikot), bei höherer Temperatur im geschmolzenen Zustand dargestellt, gelbrote Blättchen und heißt dann auch Bleiglätte. Man benützt das Bleioxyd zu den Bleigläsern, zu Glasuren, bei der Firnisbereitung und zu Bleiverbindungen.

Das Bleihydroxyd oder die Base der Bleisalze wird erhalten, wenn man die Lösung eines solchen mit Ammoniak versetzt. Es bildet ein weißes Pulver, das in Wasser etwas löslich ist. Beim Erhitzen zerfällt es in Wasser und Bleioxyd. In Kali- oder Natronlauge ist das Bleihydroxyd löslich.

Mennige, $Pb_3O_4 = (PbO)_2 . PbO_2$. Dieselbe kann als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleidioxyd betrachtet werden. Sie wird erhalten, wenn man Bleioxyd unter Luftzutritt auf dem Herd eines Flammofens erhitzt, ohne daß es zum Schmelzen kommt. Es verbindet sich dann noch mit Sauerstoff und geht in ein schön rot gefärbtes Pulver, die Mennige, über. Dieselbe wird als Anstrichfarbe, besonders zum Grundieren von Eisen, mit Leinölfirnis vermengt, als Kitt und zur Darstellung von Bleigläsern benützt.

Bleisuperoxyd oder **Bleidioxyd,** PbO_2. Wird Mennige mit verdünnter Salpetersäure übergossen, so bildet sich ein braunes Pulver von Bleisuperoxyd, während Bleioxyd sich als salpetersaures Blei auflöst:

$$(PbO)_2 . PbO_2 + 4NO_3H = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Auf diese Weise wird es am einfachsten dargestellt. Beim Erwärmen des Bleisuperoxyds mit Salzsäure entsteht Chlor und Bleichlorid. Es wird namentlich als Oxydationsmittel und als Sauerstoff abgebender Körper zu den Zündholzköpfchen benützt.

Bleisulfid, PbS, kommt, wie schon erwähnt, als Bleiglanz in der Natur vor. Künstlich wird es als schwarzer Niederschlag erhalten, wenn man in eine Bleisalzlösung Schwefelwasserstoff einleitet. In verdünnten Säuren ist es unlöslich. Es wird erzeugt einerseits zum Nachweis von Blei, anderseits von Schwefelwasserstoff.

Bleisulfat, $PbSO_4$, ist sehr schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren; es kann daher ebenfalls zum Nachweis des Bleis hergestellt werden. Setzt man zu einer Bleisalzlösung Schwefelsäure oder die Lösung eines Sulfats, so scheidet sich ein weißer pulvriger Niederschlag von Bleisulfat aus.

Bleichromat oder **Chromgelb,** $PbCrO_4$. Fügt man zur Lösung eines Bleisalzes, wie zu essigsaurem Blei, chromsaures Kalium, so entsteht ein schön gelb gefärbter, pulveriger Niederschlag von Bleichromat. Dasselbe wird unter dem Namen *Chromgelb* als gelbe Farbe verwendet. Wird es mit einer bestimmten Menge von Kalilauge erwärmt, so geht es in *Chromrot*, d. i. basisches chromsaures Blei, über, das gleichfalls als Farbe benützt wird.

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, wird erhalten durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure. Es kristallisiert in Oktaedern und ist in Wasser leicht löslich.

Bleikarbonat, $PbCO_3$, kommt als *Weißbleierz* in der Natur vor. Das Blei bildet auch ein sehr wichtiges basisches Karbonat, das *Bleiweiß*. Dieses hat eine etwas wechselnde Zusammensetzung, meistens stimmt sie auf die Formel:

$$(PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2 \quad \text{oder:} \quad \begin{array}{l} \diagup OH \\ Pb \\ >(O_3C) \\ Pb \\ >(O_3C) \\ Pb \\ \diagdown OH \end{array}$$

Seine Darstellung gründet sich darauf, daß man zunächst basisch essigsaures Blei herstellt und auf dieses Kohlendioxyd einwirken läßt. Es entsteht dann unlösliches basisches kohlensaures Blei und neutrales essigsaures Blei, das in Lösung bleibt und durch Einwirkung von Bleioxyd wieder in basisches essigsaures Salz übergeführt wird. Je nach der Ausführung unterscheidet man drei verschiedene Verfahren, nämlich: 1. das *holländische*, 2. das *französische*, 3. das *deutsche*.

Bei dem *holländischen*, dem ältesten, stellt man spiralförmig zusammengerollte Bleiplatten auf Vorsprünge in Tontöpfe, die innen glasiert sind. Auf den Boden derselben gießt man Essig, bedeckt sie lose mit Tonplatten und stellt sie in Pferdedünger oder Lohe. Durch die Fäulnis dieser Stoffe steigt die Temperatur, so daß Essigsäure verdampft und gleichzeitig mit dem Sauerstoff der Luft auf die Bleiplatten einwirkt. Es entsteht basisch essigsaures Blei, das durch das Kohlendioxyd, welches

bei der Fäulnis gebildet wird, wie oben erwähnt, in Bleiweiß übergeht. Die Platten sind nach längerer Zeit an der Oberfläche in Krusten von Bleiweiß verwandelt, die abgeklopft werden.

Bei dem französischen Verfahren bereitet man eine Lösung von basisch-essigsaurem Blei, indem man Bleiglätte mit Essigsäure behandelt. In diese Lösung leitet man Kohlendioxyd ein, wodurch das Bleiweiß als feiner, weißer Niederschlag ausfällt.

Das deutsche Verfahren ist dem holländischen nachgeahmt. Statt der Töpfe verwendet man große, verschließbare Kammern, in welchen Bleiplatten aufgehängt sind. In dieselben leitet man ferner Essigsäuredämpfe, Kohlendioxyd und Luft. Statt Essigsäuredämpfe einzuleiten, befinden sich in den geheizten Kammern auch Gefäße mit Essig. Es vollziehen sich dieselben Prozesse wie beim holländischen Verfahren.

Das Bleiweiß bildet ein weißes, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver. Es ist durch große Deckkraft ausgezeichnet, allein es hat den Nachteil, daß es durch schwefelwasserstoffhaltige Luft dunkel bis schwarz gefärbt wird, weil sich schwarzes Schwefelblei bildet, und daß es giftig ist. Häufig wird es mit Schwerspat, Kreide oder Gips vermengt, wodurch die verschiedenen Bleiweißsorten des Handels erhalten werden.

In Bleisalzlösungen bewirkt Schwefelwasserstoff einen schwarzen, Schwefelsäure einen weißen Niederschlag, der in verdünnten Säuren unlöslich ist. Kaliumchromat gibt gelbes, in Essigsäure unlösliches Bleichromat. Alle Bleiverbindungen geben beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle ein dehnbares Metallkorn und einen gelben oder gelbroten Beschlag von Bleioxyd.

Das Blei ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Zinn (Stannum). $Sn^{II \text{ und } IV}$, 119.

Vorkommen. Es kommt nicht gediegen und auch in Verbindungen nicht sehr verbreitet vor. Sein wichtigstes Mineral ist der

Zinnstein, SnO_2. Derselbe tritt in quadratischen Kristallen auf, häufig auch körnig und faserig kristallinisch. Oft kommt er in einzelnen Körnern im angeschwemmten Sand und Kies vor. Er ist braun bis braun-schwarz, glas- oder fettglänzend. $H = 6{,}5$; spezifisches Gewicht 6,7. Zinnstein kommt besonders bei Zinnwald (Böhmen), in Cornwall, auf Malakka, Sumatra und Banka vor und ist das einzige Zinnerz.

Darstellung. Häufig ist er von andern Mineralien begleitet; um ihn davon möglichst zu befreien, wird er gepocht und geschlämmt. Wegen seines hohen spezifischen Gewichtes

kann er auf diese Weise von den leichteren Beimengungen getrennt werden. Hierauf wird er geröstet, um Schwefel und Arsen zu entfernen, dann mit Kohle und geeigneten Zuschlägen gemengt und in einem Gebläseschachtofen (Fig. 28) — häufig wendet man auch Flammöfen an — niedergeschmolzen.

A ist der Schacht, dessen Sohlstein muldenförmig nach vorn geneigt ist. O ist die Form für die Düse, durch welche Wind eingeblasen wird. Das durch Reduktion entstandene Zinn und die Schlacke fließen zunächst in den Vortiegel B und aus diesem das Zinn, nachdem die Schlacke seitlich abgeleitet wurde, in den Stichtiegel C. In demselben wird das geschmolzene Zinn mit einer Stange von frischem Holz umgerührt, gepolt. Das so erhaltene Zinn enthält in der Regel noch etwas Eisen und Arsen. Um es davon zu reinigen, wird es auf einem schiefliegenden Herd zwischen glühenden Kohlen geschmolzen. Das reine Zinn schmilzt am leichtesten, fließt ab und sammelt sich am tiefsten Punkt des Herdes an. Eine schwerer schmelzbare Legierung von Zinn, Eisen und Arsen bleibt in Körnern zurück. Man bezeichnet dieses Verfahren auch als Aussaigern.

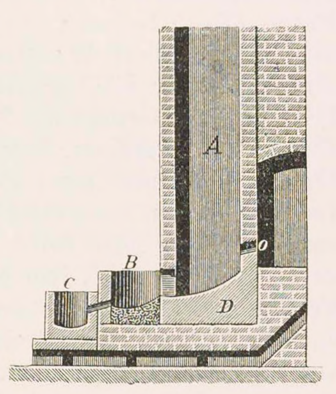


Fig. 28.

Eigenschaften. Das Zinn besitzt eine fast silberweiße Farbe und lebhaften Glanz. Es ist weich und sehr dehnbar, läßt sich zu sehr dünnen Blättchen (Stanniol, Zinnfolie oder unechtes Blattsilber) ausschlagen. An der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur fast unveränderlich. Sein spezifisches Gewicht ist 7,3; sein Schmelzpunkt liegt bei 232°. Wird es im geschmolzenen Zustande längere Zeit der Luft ausgesetzt, so oxydiert es sich und geht in Zinndioxyd (Zinnasche) über. Von Salzsäure wird es leicht, von Schwefelsäure besonders in der Wärme aufgelöst. Salpetersäure verwandelt es in Metazinnsäure, ein weißes Pulver. Von verdünnten organischen Säuren wird es nicht angegriffen. Beim Erstarren hat es große Neigung zu kristallisieren. (Daher das Geräusch beim Biegen einer Zinnstange, weil sich die Kristallflächen im Innern aneinander reiben, „Zinngeschrei".) Eine merkwürdige Veränderung erleidet das gewöhnliche weiße Zinn, wenn es längere Zeit

einer niederen Temperatur (unter — 15°) ausgesetzt ist. Es geht dann in das graue Zinn (spezifisches Gewicht 5,8) über und zerfällt zu Pulver (Zinnpest). Bei Temperaturen über + 18° geht das graue Zinn wieder in weißes über.

Anwendung. Wegen seiner Beständigkeit benützt man das Zinn zum Überziehen von Eisen und Kupfer. Eisenblech wird verzinnt, indem man es nach guter Reinigung in geschmolzenes Zinn taucht; letzteres ist mit einer Schicht geschmolzenen Fettes (Talg) bedeckt, um eine Oxydation zu verhindern. Man heißt solches Blech Weißblech. Nach dem Ätzen mit Salpetersäure zeigt es eisblumenähnliche Zeichnungen, die durch das kristallinische Gefüge des Zinns bedingt sind (moiré métallique). Kupfer wird verzinnt, indem man es bis zum Schmelzpunkt des Zinns erhitzt und dann geschmolzenes Zinn unter Anwendung von Salmiak auf der Oberfläche durch Reiben mit einem Lappen verteilt. Das Zinn wird ferner für sich oder mit Blei bis zu 10% legiert, das ihm größere Härte verleiht, zu Schüsseln, Tellern etc. benützt. Stanniol wird zum Belegen von Spiegeln und als Verpackungsmaterial verwendet. Ferner wird Zinn zu verschiedenen Legierungen, wie Glockenmetall, Kanonenmetall und Bronze, mit Antimon und Kupfer zu Britanniametall, mit Blei zum sogenannten Schnellot verwendet.

Verbindungen des Zinns.

Das Zinn bildet zwei Reihen von Verbindungen, nämlich Stanno- oder Oxydul- und Stanni- oder Oxydverbindungen, wie:

$$\underset{\text{(Stannooxyd)}}{\underset{\text{Zinnoxydul}}{Sn = O}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{(Stannioxyd).}}{\underset{\text{Zinnoxyd}}{Sn \begin{matrix} = O \\ = O \end{matrix}}}$$

Die Oxydulverbindungen haben das Bestreben in die Oxydverbindungen überzugehen; schon beim Stehen an der Luft nehmen sie Sauerstoff auf, oxydieren sich daher leicht und wirken kräftig reduzierend. Die allgemeine Formel für die Stannoverbindungen ist SnR_2, für die Stanniverbindungen SnR_4. Sie sind meistens farblos.

Zinnchlorür (Stannochlorid), $SnCl_2$, entsteht, wenn man Zinn in Salzsäure auflöst. Aus der konzentrierten Lösung scheidet es sich beim Erkalten in weißen prismatischen Kristallen von der Formel $SnCl_2 + 2H_2O$ aus. Im Handel kommt es unter

dem Namen Zinnsalz vor. Es wird als Beizmittel in der Färberei, außerdem als Reduktionsmittel angewendet. Beim Stehen seiner Lösung an der Luft verbindet es sich mit Sauerstoff.

Zinndioxyd (Stannioxyd), SnO_2, und **Zinnsäure,** H_2SnO_3. Wie schon hervorgehoben, kommt das Zinndioxyd als Zinnstein in der Natur vor. Auch die Zinnasche ist Zinnoxyd. Stannioxyd wird erhalten, wenn man Zinnsäure oder Metazinnsäure auf höhere Temperatur erhitzt. Es wird zur Herstellung von Email benützt.

Zinnsäure oder Zinnhydroxyd entsteht als ein weißer flockiger Niederschlag, wenn man Zinnchloridlösung mit Ammoniak versetzt. Es löst sich in verschiedenen Säuren zu Stannisalzen auf, spielt also diesen gegenüber die Rolle einer Base; aber auch in Alkalihydroxyden ist es löslich, verhält sich daher zu denselben wie eine Säure. Es entstehen im letzteren Falle zinnsaure Salze oder Stannate. Stannisalze und Stannate werden in der Färberei als Beizmittel verwendet.

Wird Zinn mit Salpetersäure behandelt, so erhält man ein weißes, in Säuren unlösliches Pulver von der Formel H_2SnO_3, das von obiger Zinnsäure verschieden ist und Metazinnsäure genannt wird.

Zinnchlorid (Stannichlorid), $SnCl_4$, entsteht durch Erhitzen von Zinn in trockenem Chlor. Es bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 114° siedet und an der Luft raucht. Mit Wasser in bestimmten Verhältnissen vermischt, bildet das Zinnchlorid kristallinische Verbindungen. In Lösung erhält man es außerdem auch, wenn man in Zinnchlorürlösung Chlor einleitet. Mit Alkalichloriden bildet das Zinnchlorid leicht kristallisierende Doppelsalze. Das Doppelsalz mit Salmiak, $SnCl_4 . 2(NH_4Cl)$, wird unter dem Namen Pinksalz in der Färberei als Beize benützt.

Zinnsulfid, SnS_2, wird als ein flockiger gelber Niederschlag erhalten, wenn man in Zinnchloridlösung Schwefelwasserstoff einleitet. Es ist das Anhydrid einer Sulfosäure und löst sich daher in Schwefelammonium auf. Kristallinisch in schönen, gelben, glänzenden Blättchen wird das Zinnsulfid erhalten, indem man Zinnfeile mit Schwefel und Salmiak in geeigneten Verhältnissen erhitzt. Man nennt es dann Musivgold und verwendet es zum Bronzieren von Gips, Holz etc.

Werden Zinnverbindungen auf der Kohle mit Natriumkarbonat und etwas Cyankalium erhitzt, so entsteht ein weißes, dehnbares Metallkorn.

Schwefelwasserstoff gibt in Stannosalzen einen braunen, in Stanniverbindungen einen gelben Niederschlag; ersteres ist Sulfür, letzteres Sulfid. Beide lösen sich in gelbem Schwefelammonium auf. Stannosalze geben in Quecksilberchloridlösung entweder einen weißen Niederschlag von Quecksilberchlorür oder einen grauen von feinverteiltem metallischen Quecksilber.

Das Zinn war schon im Altertum bekannt.

Zirkonium und Thorium, welche in diese Gruppe gehören, sind seltene Metalle, die in einigen Mineralien Skandinaviens und Amerikas vorkommen. Die Oxyde derselben, gemengt mit dem des Cers, werden zum Gasglühlicht verwendet, weil sie beim Erhitzen ein sehr lebhaftes Licht ausstrahlen.

Wismut (Bismuthum). $Bi^{III \text{ und } V}$, 208.

Dieses Metall reiht sich an das Antimon an.

Vorkommen und Darstellung. In der Natur kommt es vorzugsweise gediegen und nur in beschränkter Menge vor. Es bildet ein rötliches, metallglänzendes Mineral, das meistens in Quarz und andern Gesteinen eingesprengt ist. Häufig begleitet es das Kobalt in seinen Mineralien, und man erhält das Wismut als Nebenprodukt bei der Smaltegewinnung.

Die Erze werden teilweise geröstet, dann mit Kohle und schlackebildenden Substanzen in Töpfen geschmolzen. Das Wismut sammelt sich unten an, darüber Kobaltspeise (Arsenkobalt).

Eigenschaften und Anwendung. Das Wismut ist rötlich weiß, stark glänzend, spröde und besitzt einen großblätterigen Bruch. Es kristallisiert in Rhomboedern. Sein Schmelzpunkt liegt bei 264^0; sein spezifisches Gewicht ist 9,8. Von Salpetersäure wird es zu salpetersaurem Wismut gelöst.

Man benützt es besonders zu leichtschmelzbaren Legierungen, wie zum Roseschen Metall, welches aus 2 Tl. Bi, 1 Tl. Pb und 1 Tl. Sn besteht und bei 94^0, also im kochenden Wasser schmilzt (Woodsches Metall, s. Cadmium); ferner zur Gewinnung von Wismutverbindungen.

Verbindungen des Wismuts.

In seinen wichtigeren Verbindungen ist es dreiwertig. Dieselben haben daher die allgemeine Formel $Bi\,R_3$.

Wismutoxyd, Bi_2O_3, entsteht durch Erhitzen des Metalls an der Luft oder durch Erhitzen seines Nitrats als gelbes Pulver, das in der Hitze dunkler gefärbt ist.

Wismutnitrat, $Bi(NO_3)_3 + 5\,H_2O$, wird durch Auflösen von Wismut in Salpetersäure erhalten. Es bildet prismatische

farblose Kristalle. Verdünnt man seine Auflösung, die nicht zu viel freie Salpetersäure enthält, mit Wasser, so bildet sich ein weißer Niederschlag von basischem Wismutnitrat:

$$Bi \begin{cases} (NO_3) \\ (NO_3) \\ (NO_3) \end{cases} + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} = Bi \begin{cases} OH \\ OH \\ NO_3 \end{cases} + 2HNO_3.$$

Das basisch salpetersaure Wismut wird in der Medizin verwendet.

Die Wismutverbindungen geben, mit Soda auf der Kohle in der Lötrohrflamme erhitzt, ein sprödes, rötliches Metallkorn und einen gelb-braunen Beschlag, der in der Kälte zitronengelb wird. Schwefelwasserstoff erzeugt in ihren Auflösungen eine braune Fällung von Schwefelwismut, Bi_2S_3.

Metalle der Kupfergruppe.

Die Metalle dieser Gruppe zersetzen das Wasser auch bei höherer Temperatur nicht. Ihre Hydroxyde zerfallen sehr leicht in Wasser und Metalloxyd. Beim Kupfer geschieht dies schon bei gelindem Erwärmen, vom Quecksilber und Silber sind die Hydroxyde überhaupt nicht bekannt. Kupfer und Quecksilber sind zwei-, Silber ist einwertig.

Kupfer (Cuprum). Cu^{II}, (63,57) 63,5.

Vorkommen. Das Kupfer kommt sehr verbreitet vor. Man findet es in größerer Menge gediegen, noch häufiger aber in verschiedenen Verbindungen. Wichtige Formen seines Vorkommens sind:

Kupfer, gediegen, Cu. Es kommt nur selten in deutlichen regulären Kristallen vor, meistens in blech- und drahtförmigen Massen. Sein Bruch ist hakig. Es ist rot, häufig braun angelaufen. In dieser Art kommt es besonders in Nordamerika (am obern See), in Chile, Japan und China vor.

Rotkupfererz, Cu_2O, kommt regulär kristallisiert, körnig kristallinisch und dicht vor. Es ist cochenille- bis dunkelrot und lebhaft glänzend. H = 3,5; spezifisches Gewicht 5,7.

Malachit, $CuCO_3 . Cu(OH)_2$, tritt besonders strahlig kristallinisch und dicht in traubigen, nierenförmigen und tropfsteinartigen Massen auf. Er besitzt eine schöne grüne Farbe und Glasglanz, öfter Seidenglanz. Man verwendet den Malachit zu Schmuckgegenständen und im gemahlenen Zustand unter dem Namen Berggrün als Farbe.

Kupferlasur, $(CuCO_3)_2 . Cu(OH)_2$, kommt in kurzen säulenförmigen oder kleintafeligen, monoklinen Kristallen und dicht vor. Seine Farbe ist blau. Er wird auch als Farbe benützt.

Kupferglanz, Cu_2S, tritt selten rhombisch kristallisiert, meistens dicht, bleigrau bis schwarz auf. Sein Pulver ist schwarz. $H = 2,5$; spezifisches Gewicht 5,6. Er ist wenig glänzend, sehr verbreitet und bildet ein wichtiges Kupfererz.

Mit Schwefeleisen verbunden, bildet das Kupfersulfür folgende zwei Mineralien:

Kupferkies, $CuFeS_2$ oder $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$. Derselbe kommt in quadratischen Kristallen vor, häufiger aber körnig kristallinisch, messinggelb, metallglänzend. Sein Strich ist grünlichschwarz. $H = 3,5$; spezifisches Gewicht 4,3; ebenfalls ein wichtiges Kupfererz.

Buntkupfererz, $(Cu_2S)_3 \cdot Fe_2S_3$, kristallisiert regulär, häufig tritt es körnig kristallinisch auf. Auf frischem Bruch ist es fast kupferrot, an der Oberfläche aber bunt angelaufen. Es wird wie Kupferkies verwendet.

Durch Oxydation dieser geschwefelten Kupfermineralien bildet sich unter bestimmten Bedingungen **Kupfervitriol,** $CuSO_4 + 5H_2O$, der gewöhnlich als blauer Überzug über andere Gesteine erscheint.

Zu den Kupfermineralien sind auch noch die Fahlerze zu zählen. Dieselben sind Sulfosalze, in denen als Säurerest jener der sulfarsenigen oder sulfantimonigen Säure vorkommt, als Metalle: Kupfer, Quecksilber, Silber, Eisen. Sie sind stahlgrau oder eisenschwarz, kristallisieren häufig in Tetraedern (Fig. 66, I. Teil) und werden zur Kupfer- und Silbergewinnung benützt.

Darstellung. Das Kupfer wird sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege gewonnen. Einfach ist seine Darstellung aus den oxydischen Erzen, allein dieselben werden meistens mit den geschwefelten verarbeitet. Bei der Benützung für sich werden sie mit Kohle und schlackebildenden Substanzen in einem Schachtofen niedergeschmolzen.

Umständlicher ist die Gewinnung des Kupfers aus den geschwefelten Erzen, woraus es hauptsächlich erhalten wird. Da in diesen das Kupfer von andern Metallen, namentlich von Eisen, begleitet ist, so muß letzteres zuerst größtenteils entfernt werden. Die Abscheidung gründet sich darauf, daß das Kupfer eine größere Affinität zum Schwefel als wie das Eisen hat, letzteres aber eine größere zum Sauerstoff als Kupfer, besonders bei gleichzeitiger Einwirkung schlackenbildender Substanzen. Die Erze werden daher teilweise geröstet, so daß neben den gebildeten Oxyden von Eisen und Kupfer auch noch Sulfide vor-

handen sind. Dieses Gemenge wird dann mit Kohle und schlackeliefernden Substanzen in einem Schacht- oder Flammofen geschmolzen. Dabei geht das Eisenoxydul, welches entweder von Anfang an oder durch Reduktion des Oxyds entstanden ist, in die Schlacke; das Kupferoxyd dagegen setzt sich mit dem Schwefeleisen zu Schwefelkupfer und Eisenoxydul um, das gleichfalls in die Schlacke geht.

Auf diese Weise wird daher das Eisen durch Verschlacken entfernt, während sich das Schwefelkupfer mehr und mehr anreichert und den sogenannten Kupferstein bildet. Mit demselben wird das teilweise Rösten und eisenverschlackende Schmelzen wiederholt, bis fast alles Eisen entfernt ist. Der schließlich erhaltene Kupferstein wird dann ähnlich auf Kupfer, und zwar auf Roh- oder Schwarzkupfer, verarbeitet wie der Bleiglanz auf Blei nach dem Röstverfahren. Er wird in einem Flammofen teilweise geröstet, dann unter Luftabschluß auf höhere Temperatur erhitzt, wobei folgender Prozeß stattfindet:

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O = 3\,Cu_2 + SO_2.$$

Neuerdings wird der Kupferstein auch durch den Bessemer-Prozeß (s. Eisen) auf Schwarzkupfer verarbeitet.

Das hierbei gewonnene Schwarzkupfer enthält noch andere Metalle, von denen es durch ein oxydierendes Schmelzen befreit wird. Man nennt dies das Garmachen. Das Rohkupfer wird auf einem Herd unter der Einwirkung von Gebläseluft längere Zeit geschmolzen, wobei sich die fremden Metalle oxydieren und in die Schlacke gehen. Auch das Kupfer geht teilweise in Kupferoxydul über, das sich in dem geschmolzenen Kupfer auflöst und dasselbe spröde macht. Nach dem Entfernen der Schlacke wird in das geschmolzene Kupfer Kohlenpulver eingerührt oder es wird mit einer Holzstange umgerührt (gepolt) und dadurch das Kupferoxydul zu Kupfer reduziert. Man erhält so hammergares oder dehnbares Kupfer.

In neuerer Zeit wird das Schwarzkupfer vorzugsweise elektrolytisch gereinigt, indem man es, in Platten gegossen, in Kästen, die Kupfervitriollösung und verdünnte Schwefelsäure enthalten, als Anode (mit dem + Pol verbunden) bringt und Kupferbleche als Kathode gegenüberstellt. Aus ersteren löst sich Kupfer auf und schlägt sich im reinen Zustande auf letzteren nieder.

Zementkupfer. Zur Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege benützt man entweder Kupferlösungen, wie sie als so-

genanntes Zementwasser in der Natur vorkommen, oder man stellt sich zuerst eine Kupfersalzlösung her. Natürliche Lösungen von Kupfervitriol entstehen, wenn geschwefelte Kupfererze verwittern und das gebildete Kupfersulfat in Wasser, das hinzugelangt, sich auflöst. Zur Herstellung künstlicher Kupfersalzlösungen werden an oxydischen Kupfererzen arme Gesteinsmassen mit Salzsäure ausgezogen, ferner werden kupferhaltige Schwefelkiese nach dem Rösten mit Salzsäure oder mit einer Mischung von Eisenchlorid und Chlornatrium ausgelaugt. Bringt man in eine so erhaltene Kupferlösung Eisen, Eisenabfälle, so scheidet sich metallisches Kupfer aus, während Eisen dafür in Lösung geht. Das gefällte Kupfer (Zementkupfer) wird dann durch Schmelzen mit schlackebildenden Materialien gereinigt. Auch elektrolytisch wird aus solchen Lösungen das Kupfer abgeschieden.

Eigenschaften. Das Kupfer ist das einzige Metall von roter Farbe, hat starken Glanz und ist sehr dehnbar, so daß man es zu dünnen Blättchen ausschlagen und zu dünnem Draht ausziehen kann, der bedeutende Festigkeit besitzt. Ein Draht von 2 mm Dicke zerreißt bei 140 kg Belastung. Es hat das spezifische Gewicht 8,92 und schmilzt bei 1084°. Im geschmolzenen Zustand hat es die Eigentümlichkeit, verschiedene Gase, besonders Sauerstoff, aufzulösen, der beim Erstarren in Form kleiner Bläschen entweicht und das Kupfer porös macht. Daher kann man kupferne Gefäße nicht durch Gießen, sondern nur durch Hämmern herstellen. An trockener Luft ist es unveränderlich, an feuchter und kohlensäurehaltiger überzieht es sich mit einer grünen Schicht von basisch kohlensaurem Kupfer, welche man als edlen Grünspan (Patina) bezeichnet. Das darunterliegende Kupfer wird nicht mehr weiter verändert. Bei schwachem Erhitzen überzieht es sich zunächst mit rotem Kupferoxydul, bei stärkerem mit schwarzem Kupferoxyd oder einem Gemenge von beiden (Kupferhammerschlag, Kupferasche). Salzsäure und kalte verdünnte Schwefelsäure sind fast ohne Einwirkung auf das Kupfer, heiße starke Schwefelsäure greift es lebhaft an. Rasch wird es von Salpetersäure gelöst. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft wird es auch von schwachen und verdünnten Säuren, wie Essig, angegriffen, indem sich die betreffenden Salze bilden. Seine Salze sind giftig; daher dürfen saure Getränke und Speisen nicht in Kupfergefäßen längere Zeit aufbewahrt werden.

Anwendung. Das Kupfer hat eine mannigfaltige Anwendung. Als Blech benützt man es zum Dachdecken, zum Be-

schlagen der Schiffe, von Gesimsen etc. Ferner verwendet man es zu verschiedenen Geräten des Haushalts, zu Vasen, zu Kesseln, Destillierblasen, zu Münzen (in Deutschland mit 4% Zinn und 1% Zink legiert), als Draht zu Telegraphen- und Telephonleitungen, endlich zu einer großen Zahl von Legierungen.

Aus Kupfer und 25—40% Zink besteht das Messing. Tombak oder rotes Messing enthält 10—15% Zink; ähnlich ist das unechte Blattgold zusammengesetzt. Aus Kupfer und Zinn bestehen Glocken- (20—25% Zinn) und Kanonenmetall (mit etwa 10% Zinn), ferner Bronze (ebenfalls 10% Zinn). Die moderne Bronze besteht aus etwa 80% Kupfer, 15% Zink und 5% Zinn. Phosphorbronze, 90% Kupfer, 9% Zinn und 0,75% Phosphor, wird als Geschützmetall, Glockengut und Kunstbronze verwendet. Aluminiumbronze, vergl. Aluminium.

Neusilber (Argentan, Packfong) besteht aus 60% Kupfer, 10% Nickel und 30% Zink. Ist es galvanisch versilbert, so nennt man es Chinasilber, Alpaka, Alfenide, Christoflemetall.

Verbindungen des Kupfers.

Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen, nämlich unbeständige Kupferoxydul- oder Cuproverbindungen und beständige Kupferoxyd- oder Cupriverbindungen. In den ersteren sind je zwei Kupferatome durch eine Verbindungseinheit miteinander verbunden, in den letzteren haben wir ein zweiwertiges Kupferatom. Die allgemeinen Formeln sind daher:

$$\begin{matrix} Cu-R \\ | \\ Cu-R \end{matrix}, \quad \underset{\text{für Kupferoxydulverbindungen,}}{Cu_2R_2} \qquad Cu\begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown R \end{matrix}, \quad \underset{\text{für Kupferoxydverbindungen.}}{CuR_2}$$

Die Kupferoxydulsalze sind farblos, die Kupferoxydsalze im wasserhaltigen Zustand blau bis grün.

Kupferoxydul (Cuprooxyd), Cu_2O, kommt, wie erwähnt, als Rotkupfererz in der Natur vor. Man erhält es, wenn man Kupfervitriollösung mit Traubenzuckerlösung und Kalilauge im Überschuß versetzt. Wird dann die blaue Lösung erwärmt, so findet Reduktion statt und es scheidet sich schön rot gefärbtes Kupferoxydul ab. Auch beim Erhitzen von metallischem Kupfer entsteht zuerst Kupferoxydul.

Kupfersulfür (Cuprosulfid) Cu_2S, tritt ebenfalls als Mineral auf. Künstlich wird es erhalten, indem man Kupfersulfid, CuS, unter Luftabschluß erhitzt.

Kupferoxyd (Cuprioxyd), CuO, und **Kupferhydroxyd** (Cuprihydroxyd), $Cu(OH)_2$. Letztere Verbindung entsteht, wenn man eine Kupferoxydsalzlösung mit Kalilauge versetzt, als ein blaugrüner Niederschlag. In Ammoniak löst sich derselbe mit intensiver, schön blauer Farbe. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich, indem schwarzes Kupferoxyd und Wasser entstehen. Das Kupferhydroxyd ist die Base der Kupferoxydsalze. Das Kupferoxyd wird außerdem erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Kupfer oder von metallischem Kupfer unter Luftzutritt. Wird es mit einer organischen Substanz erhitzt, so gibt es seinen Sauerstoff ab und es verbrennt aller Kohlenstoff zu Kohlendioxyd sowie aller Wasserstoff derselben zu Wasser, daher wird Kupferoxyd bei der Analyse organischer Substanzen verwendet. Den Glasflüssen erteilt es, wie überhaupt die Cupriverbindungen, eine blaugrüne Färbung, deshalb wird es auch in der Glas- und Porzellanmalerei benützt.

Kupfersulfid, CuS, entsteht als ein schwarzer Niederschlag, wenn in eine Kupferoxydsalzlösung Schwefelwasserstoff eingeleitet wird. In verdünnten Säuren ist es unlöslich.

Kupferchlorid, $CuCl_2$, wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure erhalten. Es ist grün gefärbt und färbt die farblose Flamme intensiv grün bis blau-grün.

Kupfernitrat (Cuprinitrat), $Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$, bildet sich beim Auflösen von Kupfer in Salpetersäure und scheidet sich beim Abkühlen der eingedampften Lösung in blauen Kristallen aus, die leicht in Wasser löslich sind.

Kupfervitriol, blauer Vitriol (Cuprisulfat), $CuSO_4 + 5H_2O$. Im großen wird dieses wichtige Kupfersalz erhalten durch Auslaugen gerösteter, schwefelhaltiger Kupfererze oder des gerösteten Kupfersteines mit Wasser und Abdampfen der Lösung bis zur Kristallisation. Auch erhält man Kupfersulfat beim Auflösen von Kupfer in Schwefelsäure. Es scheidet sich in blau gefärbten, tafelförmigen Kristallen des triklinen Systems aus. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich (bei gewöhnlicher Temperatur 42 Tl. in 100 Tl. Wasser). Beim Erhitzen auf 100^0 verliert es sein Wasser nur teilweise, erst bei 250^0 gibt es dasselbe vollständig ab und wird dann grau-weiß. Durch geringe Mengen von Wasser wird es wieder blau, daher kann man entwässerten Kupfervitriol

benützen zum Nachweis von Wasser in andern Flüssigkeiten. Man verwendet den Kupfervitriol in der Färberei, in der Galvanoplastik, ferner für galvanische Elemente, zum Konservieren von Holz und zur Herstellung von andern Kupferverbindungen.

In der Natur kommt Kupfervitriol, wie schon erwähnt, in den sogenannten Zementwässern vor.

Kupferkarbonat (Cuprikarbonat). Das neutrale Salz ist nicht bekannt, das basische von verschiedener Zusammensetzung bildet den Kupferlasur, Malachit und edlen Grünspan. Fügt man zu einer Kupferoxydsalzlösung kohlensaures Natrium, so erhält man einen blau-grünen Niederschlag, $Cu_2CO_3(OH)_2$, welcher dieselbe Zusammensetzung hat wie Malachit.

Ammoniak erzeugt in Kupfersalzlösungen einen blauen Niederschlag, der sich im Überschuß mit schön blauer Farbe auflöst; gelbes Blutlaugensalz gibt auch in sehr verdünnten Kupferlösungen einen rotbraunen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag, Schwefelwasserstoff einen braunschwarzen. Ein blanker Eisenstreifen überzieht sich beim Eintauchen in eine Kupfersalzlösung mit einer roten Kupferschicht. Die Boraxperle wird von Kupferverbindungen in der Oxydationsflamme blaugrün, in der Reduktionsflamme rot oder braunrot gefärbt.

Das Kupfer ist eines der längst bekannten Metalle. Im Altertum wurde es besonders von Cypern bezogen, woher auch sein Name stammt.

Quecksilber (Hydrargyrum). Hg^{II}, 200.

Vorkommen. Das Quecksilber kommt wenig verbreitet und auch nur in mäßiger Menge in der Natur vor. Selten tritt es gediegen in Form kleiner Tröpfchen, in andere Gesteine eingesprengt, auf, vorzugsweise mit Schwefel verbunden als:

Zinnober, HgS. Derselbe kristallisiert hexagonal, kommt aber meistens körnig und strahlig kristallinisch bis dicht vor, ist cochenillerot, im Strich scharlachrot und diamantglänzend. H = 2,5; spezifisches Gewicht 8. Er kommt vor bei Moschellandsberg in der Pfalz, Idria in Krain, Almaden in Spanien und in Kalifornien. Der Zinnober ist das wichtigste Quecksilbererz.

Darstellung. Die Gewinnung des Quecksilbers beruht darauf, daß der Zinnober beim Erhitzen unter Luftzutritt gemäß der Gleichung:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

zersetzt wird. Es entsteht also metallisches Quecksilber, während der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt. Die Verbrennungsprodukte werden durch verschiedenartige Apparate geleitet, wobei sich das Quecksilber verdichtet.

Einen Ofen, wie er in Idria benützt wird, zeigt im Vertikaldurchschnitt Fig. 29. In den gemauerten rechteckigen Schacht a werden durch die dicht abschließbare Beschickungsvorrichtung b Erze und Kohle (am besten Holzkohle) gebracht. Die Abbrände werden durch c herausgezogen. Durch den steilen, mit Öffnungen versehenen Abrutschkegel d strömt die Luft zur Verbrennung ein. Der Ofenschacht ist außen mit Eisenplatten gepanzert und steht auf einem Eisenboden zum Auffangen des etwa durchdringenden Queck-

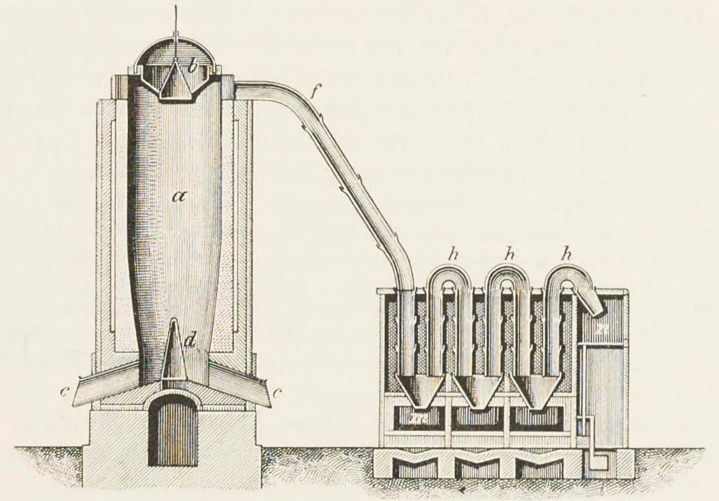


Fig. 29.

silbers. Die Verbrennungsprodukte entweichen durch die Rohrleitung f. In den Steinzeugröhren h, die mit Wasser berieselt werden und in die Wasserbehälter m tauchen, wird der Quecksilberdampf verdichtet. Das Quecksilber sammelt sich in diesen Behältern an. Die Gase und Dämpfe werden dann noch durch Holzkanäle n und schließlich durch gemauerte Kammern geleitet, um die letzten Reste des Quecksilberdampfes zu verdichten.

Das erhaltene Quecksilber wird von mechanischen Beimengungen, wie Staub und Ruß, gereinigt, indem es durch Leinwand filtriert oder durch Leder gepreßt wird.

Eigenschaften. Das Quecksilber, das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall, wird bei — 39° fest und siedet bei 357°. Trotz des hohen Siedepunktes verflüchtigt es sich sehr langsam auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sein Dampf ist sehr gesundheitsschädlich. Bei 0° und auf Wasser von 4° bezogen hat es das spezifische Gewicht 13,595. Es hat eine grau-weiße Farbe und lebhaften Glanz. An der Luft bleibt es unverändert; wird es längere Zeit auf eine Temperatur, die seinem Siedepunkt nahe liegt, erhitzt, so geht es in rotes Oxyd über, welches bei höherer Temperatur wieder zerfällt.

Salpetersäure greift es schon in der Kälte an, Schwefelsäure erst beim Erwärmen. Von Kupfer, Zink, Blei etc. kann man es durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure unter häufigem Umrühren befreien. Aus dem entstandenen Quecksilbersalz wird das Quecksilber durch die erwähnten Metalle wieder ausgefällt, bis sie in Lösung gegangen sind. Es hat die Fähigkeit verschiedene Metalle aufzulösen oder sich damit zu amalgamieren. Besonders leicht löst es Gold, Silber, Blei, Zinn und Zink auf, schwieriger Kupfer, nicht dagegen Eisen und Platin, weshalb es in eisernen Flaschen in den Handel kommt. Im dampfförmigen Zustand sind seine Moleküle, wie beim Zink und Cadmium, in Atome gespalten.

Anwendung. Es wird verwendet zum Füllen von Barometern und Thermometern, zur Gold- und Silbergewinnung, zur Herstellung verschiedener Amalgame, zum Belegen von Spiegeln, zur Feuerversilberung und -Vergoldung und zur Gewinnung von Quecksilberverbindungen.

Verbindungen des Quecksilbers.

Ähnlich wie das Kupfer bildet das Quecksilber zwei Reihen von Verbindungen, nämlich Quecksilberoxydul- oder Merkuro- und Quecksilberoxyd- oder Merkuriverbindungen (da Quecksilber auch mit Mercurius bezeichnet wird). Die allgemeinen Formeln sind analog wie bei Kupfer:

$$\begin{matrix} Hg-R \\ | \\ Hg-R \end{matrix}, \quad Hg_2R_2, \text{ für Oxydulverbindungen}, \qquad Hg\begin{matrix} /R \\ \backslash R \end{matrix}, \quad HgR_2 \text{ für Oxydverbindungen.}$$

Die Salze sind meistens farblos, wenn die betreffende Säure nicht gefärbt ist; ferner sind sie flüchtig, wenn die zu Grunde liegenden Säuren flüchtig sind.

Die Quecksilberverbindungen sind mit Ausnahme des auch in Säuren unlöslichen Zinnobers sehr giftig.

Quecksilberchlorür (Merkurochlorid, Calomel), Hg_2Cl_2, wird als ein weißer, flockiger Niederschlag erhalten, wenn man eine Quecksilberoxydulsalzlösung mit Chlornatrium oder Salzsäure versetzt. Gewöhnlich stellt man es auf trockenem Wege her, indem man Quecksilberchlorid mit Quecksilber im richtigen Verhältnis mengt und sublimiert:

$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2.$$

Man erhält es dann als eine glänzende, durchscheinende, kristallinische Masse, die mit Wasser zerrieben und gut ausgewaschen

werden muß. In Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich. Es ist ein wichtiges Arzneimittel, muß aber frei sein von Quecksilberchlorid.

Quecksilberoxyd (Merkurioxyd), HgO, erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von Merkurinitrat als ein kristallinisches, rotes Pulver. Versetzt man die Lösung eines Merkurisalzes mit Kalilauge, so scheidet sich das Quecksilberoxyd als amorphes gelbes Pulver aus. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff und wird daher auch zur Herstellung des letzteren verwendet.

Quecksilbersulfid (Merkurisulfid), HgS, kommt als Zinnober in der Natur vor. Auf künstlichem Wege erhält man es entweder amorph und schwarz oder kristallinisch und rot von Farbe. Das erstere wird erhalten, wenn man eine Quecksilbersalzlösung mit Schwefelwasserstoff fällt oder durch anhaltendes Zusammenreiben von Quecksilber und der entsprechenden Schwefelmenge. Das rote Sulfid wird aus dem schwarzen durch Sublimation oder auf dem sogenannten nassen Weg dargestellt. Nach dem letzteren läßt man das schwarze Schwefelquecksilber mit einer Auflösung von Kalium- oder Natriumsulfid zusammenstehen oder es wird bei etwas erhöhter Temperatur damit geschüttelt. Der künstlich gewonnene Zinnober wird als schöne rote Farbe benützt. Das Quecksilbersulfid ist in einfachen Säuren unlöslich, in Königswasser aber löst es sich.

Quecksilberchlorid (Merkurichlorid oder Sublimat), $HgCl_2$, wird durch Sublimation eines Gemenges von Merkurisulfat mit Chlornatrium erhalten:

$$HgSO_4 + 2NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4.$$

Es bildet weiße nadelförmige Kristalle oder ein weißes Pulver. Zum Unterschied vom Chlorür löst es sich in Wasser auf. Das Quecksilberchlorid ist ein heftiges Gift und wird als Desinfektionsmittel, zum Konservieren anatomischer Präparate und des Holzes verwendet.

Merkurisulfat, $HgSO_4$, wird durch Erhitzen von Quecksilber mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Es bildet ein weißes kristallinisches Pulver, das in Wasser ziemlich schwer löslich ist.

Wird Quecksilber mit heißer und überschüssiger Salpetersäure behandelt, so entsteht **Merkurinitrat,** $Hg(NO_3)_2$, mit kalter verdünnter Salpetersäure und wenn das Metall im Überschuß ist, entsteht **Merkuronitrat,** $Hg_2(NO_3)_2$.

Werden Quecksilberverbindungen mit wasserfreiem Natriumkarbonat in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen erhitzt, so bildet sich an dem kälteren Teil des Röhrchens ein Beschlag von metallischem Quecksilber. In ihren Lösungen erzeugt Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfür oder -sulfid. Salzsäure gibt in Merkurosalzen einen weißen Niederschlag von Chlorür, Merkurisalze werden nicht gefällt. Kalilauge bewirkt in ersteren einen schwarzen Niederschlag von Merkurooxyd, in letzteren einen gelben von Merkurioxyd.

Auch Quecksilber war schon im Altertum bekannt.

Silber (Argentum). Ag^{I}, (107,88) 108.

Vorkommen. Das Silber kommt in der Natur sowohl gediegen als auch verbunden, besonders mit Schwefel, Arsen und Antimon, vor.

Gediegenes Silber. Dasselbe ist oft mit Kupfer, Gold etc. legiert. Es bildet selten deutlich reguläre Kristalle, meist draht-, blech- oder baumförmige und moosartige Massen, ist silberweiß, oft gelblich bis schwarz angelaufen. Manchmal kommt es in Massen bis zu mehreren Zentnern vor. Man findet es zu Freiberg und Schneeberg in Sachsen, in Ungarn, am Ural und besonders in Amerika.

Silberglanz (Glaserz, Ag_2S) tritt in regulären Kristallen (vergl. Fig. 57, I. Teil), in haar- und drahtförmigen Massen, kristallinisch und dicht auf. Er ist bleigrau, oft braun bis schwarz angelaufen, sehr geschmeidig und läßt sich wie Blei schneiden. $H = 2$; spezifisches Gewicht 7,2. Der Silberglanz kommt ziemlich häufig vor und ist ein wichtiges Silbererz.

Antimonsilberblende oder **dunkles Rotgültigerz**, Ag_3SbS_3, und **Arsensilberblende** oder **lichtes Rotgültigerz**, Ag_3AsS_3, kristallisieren hexagonal. Häufiger kommen sie kristallinisch vor. Beide Mineralien sind diamantglänzend, rötlich von Farbe, ersteres dunkelrot bis bleigrau, letzteres heller. Sie kommen ziemlich selten vor und werden zur Silbergewinnung benützt.

Außerdem kommt Silber in kleiner Menge fast in jedem Bleiglanz, in den Fahlerzen und auch in vielen schwefelhaltigen Kupfererzen vor.

Darstellung. Die Methoden der Silbergewinnung sind sehr verschieden.

1. Man gewinnt es aus dem silberhaltigen Bleiglanz oder man verarbeitet die Silbererze gemeinsam mit Bleiglanz, wobei man wie bei der Herstellung des Bleis verfährt. Das erhaltene Werkblei enthält alles Silber und dieses wird daraus, wie schon beim Blei erwähnt, gewonnen. Ausführlicher

sei hier noch das Abtreiben hervorgehoben. Bei demselben wird sämtliches Blei auf einem muldenförmigen Herd in geschmolzenes Bleioxyd verwandelt, das man entfernt, während das sich nicht oxydierende Silber als geschmolzene, lebhaft metallglänzende Masse zurückbleibt. Ein Treibherd ist im Vertikalschnitt in Fig. 30 abgebildet. i ist der muldenförmige Herd, aus Mergel hergestellt, r der Rost, m sind Düsen, durch welche Luft eingeblasen wird, durch f entweichen die Verbrennungsgase, n ist ein abhebbarer Deckel; ferner befindet sich auf der Vorderseite eine rinnenförmige Vertiefung, die sogenannte Glättgasse, um die entstandene Bleiglätte zu entfernen.

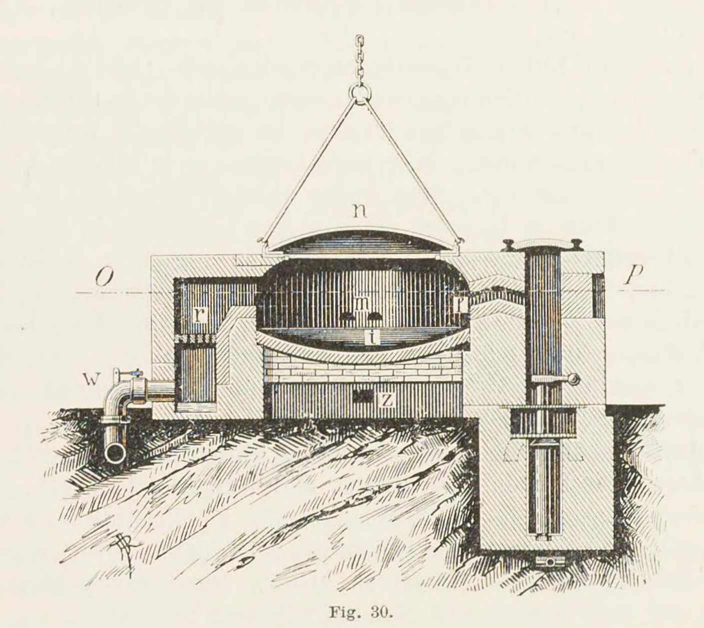


Fig. 30.

2. Aus silberhaltigen Kupfererzen stellt man das Silber dar, indem man diese, wie beim Kupfer ausgeführt, auf einen Kupferstein verarbeitet und letzteren unter bestimmten Bedingungen röstet. Die hierbei entstandenen Sulfate des Eisens und Kupfers werden durch stärkeres Erhitzen in Oxyde verwandelt, während das Silbersulfat unverändert bleibt und mit Wasser ausgelaugt werden kann. Aus dieser Lösung fällt man das Silber durch Kupferblechstreifen, die man in die Lösung hängt, oder mittels des galvanischen Stromes.

3. Gewinnt man das Silber aus seinen Erzen durch das Amalgamationsverfahren, welches in verschiedener Weise ausgeführt wird. Häufig besteht es im wesentlichen darin, daß man die Silbererze mit Kochsalz oxydierend röstet, wobei sich Chlorsilber bildet. Die gerösteten Erze werden dann mit Wasser in zylindrischen eisernen Gefäßen mit eiserner Reib- und Rührvorrichtung zerrieben. Durch die Einwirkung des Eisens auf das Chlorsilber entsteht metallisches Silber und Ferrochlorid. Schließlich fügt man zu der rotierenden Masse Quecksilber, welches das Silber auflöst. Das entstandene Amalgam wird durch Verwaschen mit Wasser von den übrigen Massen getrennt und in Leder- oder Zwillichbeuteln ausgepreßt, wodurch man das überschüssige Quecksilber trennt, welches wieder verwendet wird, während man das zurückbleibende Amalgam der Destillation unterwirft, wobei unreines Silber zurückbleibt und Quecksilber überdestilliert.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Silber ist mit andern Metallen verunreinigt und wird durch das sogenannte Feinbrennen rein erhalten. Dasselbe besteht darin, daß man das Rohsilber mit einer bestimmten Bleimenge zusammen schmilzt und dann nochmals dem Abtreibprozeß unterwirft. Dabei erhält man reines Silber oder Feinsilber. Auch durch Schmelzen des unreinen Silbers mit Borax und Salpeter in Tiegeln wird Feinsilber erhalten.

Eigenschaften. Das Silber besitzt weiße Farbe und lebhaften Glanz. In fein verteiltem Zustand ist es grau bis schwarz und matt. Es ist weicher als Kupfer, aber härter wie Gold. Nach dem Gold ist es das dehnbarste Metall. 1 g Silber läßt sich zu einem Draht von 2200 m Länge ausziehen. Sein spezifisches Gewicht ist 10,42—10,57; sein Schmelzpunkt liegt bei 962°. Bei sehr hoher Temperatur kann es destilliert werden. Das geschmolzene Silber hat die Eigentümlichkeit Sauerstoff aufzulösen. Beim Erstarren gibt es denselben unter Geräusch und Verspritzen wieder ab, was man als das Spratzen des Silbers bezeichnet. An der Luft ist es unveränderlich. Sehr gern verbindet es sich aber mit Schwefel, weshalb es an Schwefelwasserstoff-haltiger Luft leicht anläuft und sich mit schwarzem Schwefelsilber überzieht. In Salpetersäure löst es sich leicht auf, von Salz- und kalter Schwefelsäure wird es nicht verändert, heiße Schwefelsäure löst es aber unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Silbersulfat auf. Ist es mit Kupfer legiert, so wird seine Härte bedeutend erhöht.

Anwendung. Im reinen Zustand wird das Silber nur für

Geräte, wie Schalen, Tiegel, des chemischen Laboratoriums und zur Herstellung von Verbindungen benützt; für alle andern Zwecke wird es wegen seiner Weichheit und großen Abnützung mit Kupfer legiert. Der Gehalt einer solchen Legierung an Silber oder der Feingehalt wird heutzutage auf 1000 Gew.-Tl. bezogen. Der Feingehalt der deutschen Silbermünzen ist 900, d. h. in 1000 Tl. der Legierung sind 900 Tl. reines Silber und 100 Tl. Kupfer. Früher bezog man ihn auf 16 Gew.-Tl., 16 Lot der Legierung (16 Lot der Legierung = 1 rauhe Mark, 16 Lot reines Silber = 1 feine Mark). 12lötiges Silber ist daher ein solches, das in 16 Tl. 12 Tl. reines Silber und 4 Tl. Kupfer enthält.

Das Silber wird zu Münzen, Geräten, Schmuckgegenständen, zu chemischen Verbindungen und zum Überziehen anderer Metalle oder zum Versilbern verwendet.

Das letztere geschieht am häufigsten auf galvanischem Wege oder durch die Feuerversilberung. Im ersteren Falle bereitet man sich eine Auflösung von Chlorsilber in Cyankalium nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, bringt den gut gereinigten, zu versilbernden Gegenstand in dieselbe und verbindet ihn mit dem negativen Pol einer Stromquelle von geeigneter Stärke, gleichzeitig muß auch der positive Pol mit der Lösung in Verbindung sein. Gewöhnlich benützt man als letzteren eine Silberplatte, welche in die Flüssigkeit taucht. Es scheidet sich dann auf dem Gegenstand eine Silberschicht ab, während gleichzeitig eine entsprechende Silbermenge von der Platte in Lösung geht. Bei der Feuerversilberung wird der Gegenstand mit einem Silberamalgam überstrichen und dann erhitzt, wodurch sich das Quecksilber verflüchtigt, während das Silber in einer zusammenhängenden Schicht zurückbleibt.

Verbindungen des Silbers.

Das Silber bildet hauptsächlich nur eine Reihe von Verbindungen von der allgemeinen Formel AgR. Seine Salze sind in der Regel farblos. Sehr empfindlich sind sie gegen das Licht, welches sie unter Abscheidung fein verteilten Silbers zersetzt und daher schwärzt. Aus diesem Grunde müssen die Silberverbindungen, vor dem Lichte geschützt, im Dunkeln oder in schwarzen oder braunen Gläsern aufbewahrt werden.

Silberoxyd, Ag_2O. Wird eine Silbersalzlösung mit Kalilauge oder Barytwasser versetzt, so entsteht Silberoxyd als ein

brauner Niederschlag, also nicht das zu erwartende Hydroxyd. Das Silberoxyd zerfällt schon bei 300° in Sauerstoff und Silber. Wird das gefällte Oxyd mit konzentriertem Ammoniak behandelt, so entsteht eine schwarze Verbindung, welche mit großer Heftigkeit explodiert (Berthollets Knallsilber).

Silbersulfid, Ag_2S, kommt als Silberglanz in der Natur vor. Es entsteht, wenn man in eine Silbersalzlösung Schwefelwasserstoff einleitet, als ein schwarzer Niederschlag. In Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich. Auch entsteht es, wenn Silber mit Schwefelwasserstoff-haltiger Luft oder Flüssigkeiten, welche dieses Gas enthalten, ja sogar mit manchen schwefelhaltigen organischen Substanzen, wie mit Eiweiß, in Berührung kommt; daher das Anlaufen silberner Löffel. Manchmal wird es absichtlich auf der Oberfläche silberner Gegenstände erzeugt (oxydiertes Silber).

Silberchlorid, $AgCl$, tritt in geringer Menge als Mineral in der Natur auf und heißt wegen seines hornähnlichen Aussehens Hornsilber. Salzsäure oder lösliche Chloride geben in einer Silbersalzlösung einen weißen, käsigen Niederschlag von Chlorsilber. Dasselbe ist ausgezeichnet durch seine Unlöslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren und seine Löslichkeit in Ammoniak. Daher erzeugt man es zum Nachweis von Silber einerseits und zum Erkennen von Salzsäure und Chlormetallen anderseits. Es ist auch löslich in Cyankalium und Natriumthiosulfat. Dem Licht ausgesetzt, wird es zunächst violett und dann schwarz, besonders rasch erfolgt diese Veränderung bei Anwesenheit organischer Substanzen. Es findet hierbei Zersetzung unter Abscheidung fein verteilten Silbers statt.

Silberbromid, $AgBr$, und **Silberjodid,** AgJ, werden ähnlich wie die vorige Verbindung erhalten, indem man zu einer Silbersalzlösung Brom- oder Jodkaliumlösung fügt. Das Bromsilber ist ein gelblicher, das Jodsilber ein gelber, flockiger Niederschlag. Gegen Wasser, Säuren, Cyankalium und Natriumthiosulfat verhalten sie sich wie das Chlorsilber. In Ammoniak ist das Jodsilber fast unlöslich. Vom Licht wird das Bromsilber noch leichter als das Chlorsilber zersetzt.

Photographie. Auf der großen Empfindlichkeit der Halogensilberverbindungen gegen das Licht beruht die Photographie (Daguerre 1839 benützte Silberplatten; Fox Talbot wendete zuerst 1841 Papier, das mit einer Schicht von Halogensilber gleichmäßig überzogen war, an).

In dem photographischen Apparat (Camera obscura) werden die Silberverbindungen, die sich gleichmäßig in dünner Gelatine- oder Kollodiumschicht auf einer Unterlage (Glas- oder Zelluloidplatte) befinden, den Lichtstrahlen ausgesetzt (exponiert). Die dadurch bewirkte Veränderung ist zunächst nicht sichtbar; erst wenn Reduktionsmittel (Entwickler), wie Eisenvitriol, Ferroxalat, Hydrochinon etc., einwirken, wird das Bild wahrnehmbar oder entwickelt. Das nicht veränderte Halogensilber muß dann hinweggenommen werden (weil sonst durch das Tageslicht ein gleichmäßig schwarzer Fleck an Stelle des Bildes entstehen würde), was man das Fixieren nennt. Dasselbe wird mit Cyankalium oder Natriumthiosulfat ausgeführt und dann die Platte mit Wasser gut ausgewaschen. Deshalb muß auch vom Exponieren bis nach dem Fixieren, wie auch schon vorher, alles chemisch wirksame Licht von den Halogensilberverbindungen sorgfältig abgehalten werden. Das so erhaltene Bild ist ein sogenanntes negatives, d. h. wo auf dem Gegenstand Schatten ist, befindet sich auf dem Bilde Licht, und wo Licht, da Schatten. Durch nochmaliges Umkehren erhält man das positive Bild, was durch das Kopieren erreicht wird. Die Platte, auf der sich das negative Bild befindet, wird auf das präparierte Papier, das die Silberverbindungen enthält, gelegt, einige Zeit dem hellen Tageslicht ausgesetzt und weiter verfahren, wie oben angegeben. Mit dem einen Negativ kann man eine große Zahl positiver Bilder herstellen.

Silbernitrat, $AgNO_3$, wird durch Auflösen von reinem Silber in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung bis zur Kristallisation erhalten. Beim Erkalten scheidet es sich in blätterigen oder tafelförmigen Kristallen des rhombischen Systems aus. Man kann das trockene Salz zum Schmelzen erhitzen und in Stangenformen gießen, in welcher Form es auch als Höllenstein bezeichnet wird. In Wasser ist es leicht löslich ($^{50}/_{100}$). Durch das Licht oder durch organische Substanzen wird es unter Abscheidung von Silber zersetzt, es wird geschwärzt. Daher wird es auch zum Einzeichnen der Wäsche als unauslöschbare Tinte benützt. Wird es auf die Haut gebracht, so entsteht nach einiger Zeit ein schwarzer Fleck. In der Medizin verwendet man es als Ätzmittel und in der Photographie zur Darstellung der Halogensilberverbindungen.

Silberverbindungen auf der Kohle mit Natriumkarbonat erhitzt, geben ein weißes, glänzendes, dehnbares Metallkorn ohne Beschlag. Salzsäure erzeugt in Silbersalzlösungen einen flockigen, weißen Niederschlag, der unlöslich in

verdünnten Säuren, aber löslich in Ammoniak ist; Schwefelwasserstoff gibt einen schwarzen Niederschlag.

Das Silber ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Gold (Aurum). $Au^{I \text{ und } III}$, 197,2.

Vorkommen. Das Gold kommt ziemlich verbreitet in der Natur vor, wenn auch meistens nur in äußerst kleinen Mengen. Es tritt vornehmlich gediegen auf, eingesprengt als kleine Körnchen oder Blättchen in verschiedenen Gesteinsarten, besonders in Quarz (Berggold). Durch Verwittern dieser Gesteine gelangt es in die angeschwemmten Felsarten als Seifen- oder Waschgold, wie in Kies und Sand. Daher kommt es, wenn auch in äußerst geringer Menge, in dem Sande vieler Flüsse, wie im Rhein, in der Isar, vor. Nur hie und da findet man es in großen Mengen, in Klumpen. In Australien bei Ballarat wurde ein solcher von 184 Pfund gefunden. Außer in Australien kommt Gold besonders in Mexiko, Kalifornien, in Alaska (Klondyke), im südlichen Afrika (Transvaal), am Ural und in Ungarn vor. Das gediegene Gold ist oft mit Silber, Platin und Eisen legiert.

In äußerst geringer Menge ist auch in manchem Schwefel- und Kupferkies Gold enthalten.

Darstellung. In dem goldhaltigen Sand wird das Metall zunächst durch einen Waschprozeß angereichert. Der spezifisch leichtere Sand wird durch Wasser in schaukelnden Gefäßen oder in andern Vorrichtungen möglichst weggespült. Gesteine, welche Gold eingesprengt enthalten, werden zuerst zerkleinert und dann gleichfalls gewaschen. Hierauf wird das so angereicherte Gold in Quecksilber gelöst und das von dem Gestein getrennte flüssige Amalgam der Destillation unterworfen, wobei das Gold zurückbleibt.

In Südafrika werden die goldführenden Gesteine nach geeigneter Vorbereitung mit verdünnter Cyankaliumlösung behandelt, wodurch sich das Gold auflöst:

$$2\,Au + 4\,KCy + H_2O + O = 2\,AuCy_2K + 2\,KOH.$$

Aus dieser Lösung wird es dann mittels Zinkplatten oder des galvanischen Stromes ausgefällt.

Das so erhaltene Gold ist silberhaltig. Um beide Metalle zu trennen, benützte man früher Salpetersäure; heutzutage wendet man namentlich konzentrierte Schwefelsäure an, womit die Legierung erhitzt wird. Das Silber löst sich zu Sulfat auf, während das Gold zurückbleibt (Affinieren des Goldes).

Aus der Lösung wird das Silber durch Kupferblech ausgefällt. Auch elektrolytisch wird nunmehr aus dem silberhaltigen Gold das letztere abgeschieden. Platten von Rohgold werden in Musselinsäcken als Anode in eine saure Silbernitratlösung gebracht, während als Kathode dünnes Silberblech dient. An der Anode löst sich dann das Silber auf und scheidet sich an der Kathode im reinen Zustand aus, während das Gold an der Anode ungelöst bleibt, sich in Pulverform (Anodenschlamm) absondert und durch Umschmelzen gereinigt wird.

Eigenschaften und Anwendung. Das Gold besitzt eine schöne gelbe Farbe und ausgezeichneten Glanz. Es ist das dehnbarste aller Metalle. Das Blattgold hat eine Dicke von 0,0001 mm. Im fein verteilten Zustand ist es braun bis schwarz. An der Luft ist es unveränderlich. Sein spezifisches Gewicht ist 19,33; sein Schmelzpunkt liegt bei 1064°. Bei noch höherer Temperatur ist es flüchtig. Von einfachen Säuren wird es nicht angegriffen, leicht aber von Königswasser und Chlorwasser, indem sich Goldchlorid bildet. Es ist noch weicher als Silber und wird daher zu Münzen und Schmuckgegenständen nicht im reinen Zustand, sondern nur legiert mit Silber oder Kupfer, wodurch es bedeutend an Härte gewinnt, angewendet. Kupfer erzeugt je nach seiner Menge hochgelbe bis rote, Silber blaßgelbe Legierungen. Der Gold- oder Feingehalt derselben wird ebenfalls auf 1000 Gew.-Tl. bezogen; er ist bei den Goldmünzen $^{900}/_{1000}$, bei Schmuckgegenständen $^{580}/_{1000}$—$^{900}/_{1000}$. Früher bezog man ihn auf 24 Gew.-Tl. (1 Mark oder 16 Lot wurde in 24 Tl. = Karate geteilt). 18karätiges Gold ist daher solches, welches in 24 Tl. 18 Tl. reines Gold und außerdem 6 Tl. Kupfer oder Silber enthält. Das Gold wird auch zum Überziehen anderer Metalle, zum Vergolden, benützt. Dasselbe führt man ganz ähnlich wie das Versilbern aus.

Verbindungen des Goldes.

Das Gold bildet zwei Reihen von Verbindungen, nämlich Oxydul- oder Auro- und Oxyd- oder Auriverbindungen. In den ersteren tritt es einwertig, in den letzteren dreiwertig auf. Die allgemeine Formel der Oxydulverbindungen ist daher AuR, der Oxydverbindungen AuR_3.

Goldchlorid, $AuCl_3$, entsteht aus Gold und Chlor bei etwa 200° als gelb-braune zerfließliche Masse. Auch beim Auflösen

von Gold in Königswasser bildet sich Goldchlorid, das sich aber mit überschüssiger Salzsäure zu Goldchlorwasserstoffsäure, $AuCl_3 . HCl$ oder $AuCl_4H$, verbindet, welche beim Verdunsten der Lösung mit 4 Molekülen Kristallwasser in Form gelber, sehr zerfließlicher Nadeln zurückbleibt. Vom Licht wird das Goldchlorid zersetzt. Es wird in der Photographie verwendet.

Setzt man zu einer Goldchloridlösung eine Mischung von Zinnchlorür und Zinnchlorid, so scheidet sich ein rotes bis braun-rotes Pulver, der Goldpurpur oder der Cassiussche Purpur, aus, der in der Glas- und Porzellanmalerei zur Erzeugung von purpur- oder rosenroten Färbungen verwendet wird. Der Goldpurpur besteht aus Zinnhydroxyd mit fein verteiltem Gold. Eisenvitriollösung scheidet aus Goldsalzen Gold in Form eines braunen Pulvers aus.

Das Gold gehört zu den längst bekannten Metallen.

Gruppe der Platinmetalle.

Die wichtigeren der hierher gehörenden Metalle treten vorzugsweise zwei- und vierwertig auf. In kompakten Massen verbinden sie sich nicht direkt mit Sauerstoff.

Platin (Platina). $Pt^{II \text{ und } IV}$, 195,2.

Vorkommen. Das Platin kommt ziemlich selten und fast nur gediegen in der Natur vor. Häufig ist es mit ähnlichen Metallen, wie Iridium, Palladium etc., die man als Platinmetalle bezeichnet, sowie mit Gold und Eisen legiert. Es tritt in Form größerer oder kleinerer grauer Körner im angeschwemmten Sand am Ural, in Brasilien, Neugranada, auf Borneo etc. auf. Nur selten kommt es in größeren Klumpen von mehreren Kilogrammen vor.

Darstellung. Durch Waschen werden die leichteren Gesteinskörner entfernt und man erhält das Platinerz. Daraus wird mit verdünntem Königswasser zunächst das Gold entfernt und dann mit konzentriertem behandelt, wodurch sich vornehmlich das Platin als Chlorid auflöst, während die andern Platinmetalle zurückbleiben. Die erhaltene Lösung wird mit Salmiak versetzt, wodurch sich ein gelber Niederschlag von Platinsalmiak, $PtCl_4 . (NH_4Cl)_2$, mit etwas Iridiumsalmiak bildet, der getrocknet und geglüht wird. Dabei erhält man iridiumhaltiges Platin als schwammige Masse (Platinschwamm),

während Salmiak und Chlor entweichen. Der Platinschwamm wird dann in Kalktiegeln in der Knallgasflamme geschmolzen.

Eigenschaften. Das Platin ist grau-weiß, besitzt starken Glanz, ist sehr dehnbar und in der Weißglühhitze schweißbar. Sein Schmelzpunkt liegt bei 1775°; sein spezifisches Gewicht ist 21,48. An der Luft ist es unveränderlich. Von einfachen Säuren wird es nicht angegriffen, wohl aber von Königswasser und Chlorwasser. Die Hydroxyde und Hydrosulfide der Alkalien und alkalischen Erden greifen es bei höherer Temperatur ebenfalls an, ferner legiert es sich leicht mit verschiedenen Metallen und verbindet sich gern mit Phosphor, Arsen und Silicium zu spröden oder leicht schmelzbaren Verbindungen. Sehr fein verteilt ist es schwarz und bildet dann den sogenannten Platinmohr. Das Platin, namentlich das fein verteilte, hat die Eigentümlichkeit, verschiedene Gase, wie Sauerstoff, an der Oberfläche reichlich zu verdichten und sie zur Bildung chemischer Verbindungen zu veranlassen. Wird Weingeist auf Platinmohr getropft, so wird er durch den verdichteten Sauerstoff zu Essigsäure oxydiert.

Anwendung. Wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen verschiedene Säuren und seines hohen Schmelzpunktes wird es zu Schalen, Tiegeln, Blechen und Draht für das chemische Laboratorium sowie zu Kesseln für Schwefelsäurefabriken verwendet. Meistens benützt man hierzu nicht reines Platin, sondern solches, das bis zu 10% Iridium enthält, weil es dann noch widerstandsfähiger ist. Beim Gebrauche solcher Geräte dürfen die oben erwähnten, für das Platin schädlichen Substanzen oder solche, aus denen letztere entstehen können, nicht darin oder damit erhitzt werden. Als Draht wird es in ausgedehntem Maßstabe zu den elektrischen Glühlampen verwendet.

Verbindungen des Platins.

Es bildet zwei Reihen von Verbindungen, Oxydul- oder Platino- und Oxyd- oder Platiniverbindungen. Die allgemeine Formel der ersteren ist PtR_2, der letzteren PtR_4.

Platinchlorid, $PtCl_4$, entsteht beim Auflösen des Platins in Königswasser, verbindet sich aber dabei noch mit 2 Mol. Chlorwasserstoff, so daß eigentlich $PtCl_6H_2$, Platinchlorwasserstoff, entsteht. Diese Verbindung wird gemeinhin als

Platinchlorid bezeichnet. Aus der heißen konzentrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten orangerote, prismatische bis nadelförmige Kristalle, $PtCl_6H_2 + 6H_2O$, ab, die sehr zerfließlich sind. Die Verbindung $PtCl_6H_2$ wirkt wie eine Säure (Platinchlorwasserstoff), indem der Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden kann. Wird ihre Lösung mit der eines Kalium- oder Ammoniumsalzes zusammengebracht, so entstehen die betreffenden Salze dieser Säure, die in Wasser schwer löslich, gelb gefärbt und kristallinisch sind. Daher benützt man sie als Reagens auf Kalium- und Ammoniumsalze und kann ferner mittels Chlorammonium das Platin ausscheiden. Wird die Platinchlorwasserstoffsäure im Chlorstrom auf etwa 360° erhitzt, so entweicht Salzsäure, und es bleibt braun-rotes Platinchlorid zurück, das mit gelb-roter Farbe in Wasser leicht löslich ist.

Das Platin ist seit Mitte des achtzehnten Jahrhunderts bekannt.

In die Platingruppe gehören noch einige seltene Metalle, die man als Platinmetalle bezeichnet. Von diesen mögen nur Palladium und Iridium erwähnt werden.

Aufgaben.

1. Wie viel Silbernitrat erhält man aus 25 g Silber und wie viel 68prozentige Salpetersäure ist dazu erforderlich?

2. Wie viel Chlorsilber bekommt man aus 50 g Silbernitrat?

3. 10 g reinen Chlorsilbers werden im Wasserstoffstrom erhitzt und dabei 7,5263 g Silber erhalten. Wie groß berechnet sich daraus das Atomgewicht des Silbers?

4. 20 g reines Kupferoxyd geben beim Erhitzen im Wasserstoffstrom 15,954 g Kupfer. Wie groß findet man daraus das Atomgewicht des Kupfers?

5. Wie viel Zinnchlorür und Zinnchlorid erhält man aus 100 g Zinn?

6. Wie viel Prozent Eisen sind in reinem Magneteisenstein, Roteisenstein und Eisenspat enthalten?

7. Durch Auflösen von Kupfer in heißer Schwefelsäure sollen 100 g $CuSO_4 + 5H_2O$ dargestellt werden; wie viel Kupfer und Schwefelsäure ist dazu nötig?

8. 250 g Quecksilberchlorid sollen in Chlorür übergeführt werden; wie viel Quecksilber ist dazu erforderlich?

9. 125 g Eisen sollen in Salzsäure aufgelöst und dann in Chlorid übergeführt werden. Welche Prozesse finden dabei statt; wie viel 20prozentige Salzsäure und wie viel Chlor ist dabei nötig, und wie viel Eisenchlorid, $FeCl_3$, wird erhalten?

10. Wie viel Zink kann im günstigsten Fall aus 100 kg Zinkblende erhalten werden?

11. Wie viel Quecksilber und Schwefeldioxyd bilden sich beim vollständigen Rösten von 20 kg Zinnober?

12. Wie viele Gramm Schwefeldioxyd sind erforderlich, um 50 kg Kaliumbichromat in Chromalaun überzuführen? Wie viel Schwefelsäure muß noch hinzugefügt werden und wie viel kristallisierten Chromalaun erhält man?

H = 1

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		
Li 7		Be 9		B 11		C 12			N 14		O 16		F 19			
Na 23		Mg 24,5		Al 27		Si 28			P 31		S 32		Cl 35,5			
K 39		Ca 40		Sc 44		Ti 48		V 51		Cr 52		Mn 55		Fe 56	Ni 58,5	Co 59
	Cu 63,5		Zn 65,5		Ga 70		Ge 72,5		As 75		Se 79		Br 80			
Rb 85,5		Sr 87,5		Y 89		Zr 90,5		Nb 93,5		Mo 96				Ru 101,5	Rh 103	Pd 106,7
	Ag 108		Cd 112,5		Jn 114,8		Sn 119		Sb 120		Te 127,5		J 127			
Cs 133		Ba 137,5		La 139		Ce 140		(Pr 140,6	Nd 144)			Sm 150,5				
		Er 167,4		Yb 172				Ta 181		W 184				Os 191	Jr 193	Pt 195
	Au 197		Hg 200		Tl 204		Pb 207		Bi 208							
						Th 232,4				U 238,5						

Das periodische System der Elemente.

Schon in früheren Zeiten wurde von verschiedenen Chemikern darauf aufmerksam gemacht, daß zwischen den Atomgewichten von Elementen, die ein ähnliches Verhalten zeigen, eine gewisse Gesetzmäßigkeit besteht, wie z. B. zwischen:

Li		Na		K
7		23		39
	16		16	

Die Atomgewichte dieser sich ähnlich verhaltenden Elemente sind dadurch ausgezeichnet, daß die Differenz zwischen je zwei aufeinander folgenden die gleiche ist, nämlich 16. Lothar Meyer und gleichzeitig Mendelejeff haben dann darauf hingewiesen, daß für alle Elemente ähnliche Beziehungen gültig sind, daß die Eigenschaften der Elemente in einer gewissen Beziehung zu den Atomgewichten stehen, von den Atomgewichten gleichsam abhängen oder wie man sagt: eine Funktion der Atomgewichte sind. Werden die Elemente nach steigenden Atomgewichten aneinandergereiht, so folgen nach einer gewissen Anzahl von Gliedern wieder solche, die sich ähnlich verhalten, wie die vorausgehenden; nach einer gewissen Periode wiederholen sich gleichsam die Eigenschaften der Elemente. Man heißt daher diese Anordnung das periodische oder natürliche System der Elemente.

In der vorhergehenden Anordnung kommt das 8. Element Natrium unter das ähnlich sich verhaltende Lithium, das Kalium unter das Natrium etc. Ebenso kommen Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum nach einer gewissen Periode unter einander zu stehen, ferner Fluor, Chlor, Brom und Jod; Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut.

Auf diese Weise können die Elemente in 7 Gruppen, in der erwähnten Zusammenstellung mit römischen Ziffern bezeichnet, eingeteilt werden; außerdem bilden noch 3 Reihen von je 3 Elementen eine 8. Gruppe. Jede dieser Gruppen, mit Ausnahme der 8., zerfällt in 2 Abteilungen. In der ersten Gruppe haben wir in der 1. Abteilung: Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium, in der 2. Abteilung: Kupfer, Silber und Gold. In jeder dieser Abteilungen stehen Elemente, die sich im allgemeinen ähnlich verhalten und analog zusammengesetzte Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften liefern.

Spektralanalyse.

Bei den Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle wurde wiederholt darauf hingewiesen, daß man sie nachweisen kann, wenn man eine flüchtige Verbindung derselben in die farblose Flamme bringt, weil dann eine charakteristische Färbung eintritt. Auf diese Weise können wir aber ein Metall nur dann nachweisen, wenn es nicht gleichzeitig mit einem andern, dessen Verbindungen ebenfalls Flammenfärbung erzeugen, gemengt ist. Bringen wir ein Gemisch von Kalium- und Natriumchlorid in die farblose Flamme, so können wir keine violette Färbung wahrnehmen, weil dieselbe durch die viel intensivere Gelbfärbung des Natriumsalzes, auch wenn letzteres nur in geringer Menge vorhanden ist, verdeckt wird. Dieser Mißstand verschwindet, wenn

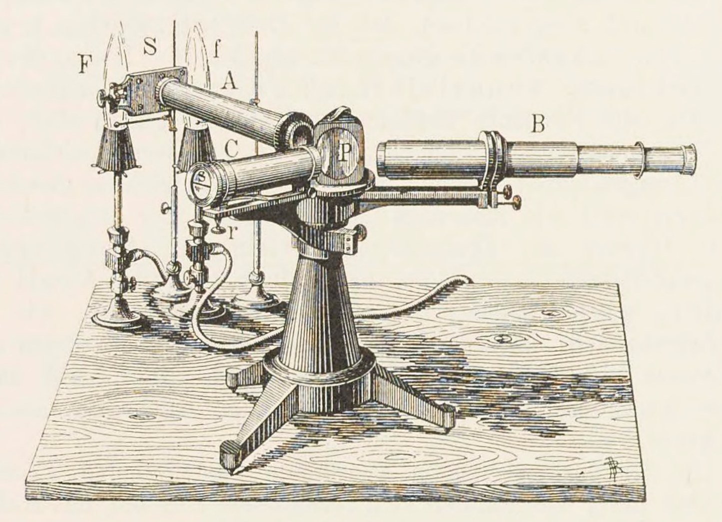


Fig. 31.

wir die Flamme statt mit freiem Auge durch ein Glasprisma betrachten. Durch dasselbe werden gleichsam die einzelnen Farben auseinandergelegt, so daß sie nicht mehr aufeinander, sondern getrennt nebeneinander zu liegen kommen. Wird gewöhnliches weißes Licht, z. B. das einer Kerzenflamme, durch ein Glasprima betrachtet, so sieht man einen ununterbrochenen farbigen Streifen, da das weiße Licht aus verschieden gefärbten Lichtstrahlen zusammengesetzt ist, die durch das Prisma auseinandergelegt oder zerstreut werden. Man nennt ein solches Farbenband ein Spektrum. In demselben treten die Regenbogenfarben auf, an dem einen Ende rote, die am wenigsten brechbare, am andern violette, die am stärksten brechbare Farbe. Weißes Licht gibt ein ununterbrochenes (kontinuierliches) Spektrum (siehe Spektraltafel.

Läßt man dagegen das Licht der durch Natrium gefärbten Flamme durch ein Prisma gehen, so ist das Spektrum von dem vorigen wesentlich verschieden, es besteht nur aus einer gelben Linie, der übrige

Raum ist dunkel (Linienspektrum des Natriums, s. Spektraltafel). Betrachtet man eine Flamme, die gleichzeitig mit einer Kalium- und Natriumverbindung gefärbt ist, mittels eines Prismas, so sieht man neben dem gelben Natriumstreifen, weit rechts abliegend, einen schwachen violetten und links zwei rote Streifen (vergl. Linienspektrum des Kaliumdampfes). Diese Streifen befinden sich immer an derselben Stelle. Es besteht also in diesem Fall das Spektrum nur aus einem oder einzelnen gefärbten Streifen, die bei demselben Prisma an gleicher Stelle erscheinen, weshalb man dieses Verhalten benützen kann, um mehrere Metalle oder überhaupt Elemente nebeneinander nachzuweisen, da jedem Element ein bestimmtes Spektrum zukommt. Den hierzu benützten Apparat nennt man Spektroskop oder Spektralapparat und die Methode der Untersuchung Spektralanalyse. Sie wurde besonders von Bunsen und Kirchhoff ausgebildet und ist seit 1860 in die Wissenschaft eingeführt. Mittels dieser Methode können auch sehr geringe Mengen der Elemente aufgefunden werden und sie gab auch Veranlassung zur Entdeckung verschiedener neuer Elemente, wie des Caesiums, Rubidiums etc.

In Fig. 31 ist ein Spektralapparat abgebildet.

P ist ein Flintglasprisma, durch das Fernrohr B wird das Spektrum betrachtet. Das Rohr A hat an dem vorderen Ende eine Vorrichtung mit Schlitz, durch welchen man das Licht einfallen läßt. Eine hinter dem Schlitz angebrachte Sammellinse macht die Strahlen des einfallenden Lichtes parallel. In der Regel ist die Einrichtung getroffen, daß man Licht von zwei Quellen übereinander einfallen lassen kann und daher auch zwei übereinander befindliche Spektra auftreten. Das eine ist das vom weißen Licht und dient zum Vergleich. In dem Rohre C befindet sich eine Längenskala, deren Bild mittels Licht, das durch den Schlitz S einfällt, über das Spektrum geworfen wird. Diese Einrichtung erlaubt, die Lage der einzelnen Streifen genau anzugeben. Bei den Versuchen ist das Tageslicht auszuschließen, auch muß das Prisma bis auf kreisförmige Öffnungen für Rohr A, B und C eingeschlossen sein. Die Spektra einiger Metalle sind in beigefügter Spektraltafel sichtbar. Bei genügend hoher Temperatur gibt jedes Element ein bestimmtes Spektrum. In dem Spektrum des Sonnenlichtes sind bei Betrachtung mittels des Fernrohrs einzelne dunkle Linien sichtbar (s. Spektraltafel: Sonnenspektrum), die von Fraunhofer zuerst beobachtet wurden und daher die Fraunhoferschen Linien genannt werden.

Organische Chemie.

Einleitung.

Begriff der organischen Chemie. Alle jene Körper, von welchen man früher annahm, daß sie nur durch den Lebensprozeß entstehen, wie Zucker, Weinsäure, Holzfaser etc., bezeichnete man als organische. Später lernte man solche und ähnliche Verbindungen auch künstlich im chemischen Laboratorium darstellen. So gelang es zuerst 1828 Wöhler, den Harnstoff, der im Harn der Menschen und Tiere vorkommt, künstlich zu gewinnen. Heutzutage kann man eine Anzahl von Verbindungen, die früher nur aus dem Tier- und Pflanzenreich erhalten wurden, künstlich herstellen, deshalb ist der frühere Begriff der organischen Verbindungen nicht mehr genügend umfassend. Alle natürlichen und künstlich erzeugten organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff; daher können wir die organischen Körper als die Verbindungen des Kohlenstoffs erklären, und die organische Chemie ist also die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Der Kohlenstoff selbst und einige seiner wichtigsten Verbindungen werden herkömmlich in der anorganischen Chemie beschrieben.

Zusammensetzung und allgemeines Verhalten der organischen Substanzen. Während sich am Aufbau der in der Natur vorkommenden anorganischen Körper sämtliche Elemente beteiligen, werden die natürlichen organischen Substanzen nur von einer geringen Zahl von Elementen gebildet, nämlich von den vier Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. In einigen sind auch Schwefel und Phosphor enthalten. Entweder sind je zwei, drei oder auch mehrere dieser Elemente miteinander verbunden. So bilden Kohlen- und Wasserstoff die Verbindungen, aus denen das Petroleum besteht, Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff bilden den Zucker, das Stärkemehl; die letzteren drei

Elemente mit Stickstoff verbunden, liefern die Knorpel- oder Leim-gebende Substanz. In den Eiweißsubstanzen, in der Fleischfaser sind diese vier Elemente noch mit Schwefel verbunden.

In den künstlich gewonnenen organischen Substanzen dagegen können die verschiedensten Elemente enthalten sein.

Die Zahl der organischen Verbindungen ist eine vielmal größere als die der anorganischen.

Die organischen Verbindungen sind fest, flüssig oder gasförmig. Viele der festen schmelzen und sieden bei einer bestimmten Temperatur, ebenso sieden eine Anzahl flüssiger Körper; sie sind also flüchtig. Eine Reihe anderer fester oder flüssiger organischer Körper zersetzen sich beim Erhitzen in einfachere Verbindungen und unter Abscheidung von Kohlenstoff, sie werden daher schwarz, wie Zucker, Holz. Ihrem chemischen Verhalten nach bilden sie entweder indifferente Substanzen, oder Säuren, oder Basen, oder salzähnliche Verbindungen. Viele feste organische Substanzen, wie die Harze, Eiweißstoffe, sind amorph, viele kristallisieren.

Elementaranalyse. Die zahlreichen und überdies meist aus verhältnismäßig wenig Elementen bestehenden organischen Verbindungen zeigen selten so einfache und charakteristische Merkmale wie die anorganischen, wie z. B. die Lösungen der Chlormetalle und Salzsäure im Verhalten zu einer Silbersalzlösung. Um sie daher zu erkennen, muß man sie häufig vollständig analysieren, d. h. die in ihnen enthaltenen Elemente der Qualität und Quantität nach bestimmen, eine qualitative und quantitative Analyse ausführen. Die letztere wird auch als Elementaranalyse bezeichnet.

Der Kohlenstoff kann in manchen organischen Verbindungen, wie Zucker, Stärkemehl, durch Erhitzen derselben nachgewiesen werden, wobei er sich als solcher abscheidet und Schwärzung verursacht. Um aber mit Sicherheit in allen organischen Substanzen den Kohlenstoff nachzuweisen, wird dieselbe mit trockenem Kupferoxyd gemischt und damit erhitzt. Geschieht dies in einem trockenen, schwer schmelzbaren Glasrohr, das mit einem leeren u-förmigen Rohr und daran anschließend mit einem Kalk- oder Barytwasser enthaltenden Apparat verbunden ist, so läßt sich hiebei neben dem Kohlenstoff gleichzeitig Wasserstoff nachweisen. Auf Kosten des Sauerstoffs im Kupferoxyd verbrennt der Wasserstoff der organischen Substanz zu Wasser, der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd; ersteres verdichtet sich im leeren U-Rohr, letzteres erzeugt in dem Kalk- oder Barytwasser eine weiße Trübung.

Der Stickstoff läßt sich in organischen Verbindungen feststellen, indem man dieselben mit Natronkalk, einem Gemenge von Calciumoxyd und Natronhydroxyd, erhitzt; es entwickelt sich dann bei Anwesenheit von Stickstoff Ammoniak. Oder man erhitzt die Substanz in einem engen Röhrchen mit einem linsengroßen Stück metallischen Natriums, wodurch Cyannatrium entsteht, das man in Wasser auflöst, mit einigen Tropfen Natronlauge, Eisenvitriol- und Ferrichloridlösung erwärmt und dann mit Salzsäure ansäuert. Bei Gegenwart von Stickstoff erhält man eine blaue Färbung oder einen blauen Niederschlag von Berlinerblau.

Durch Erhitzen einer schwefelhaltigen organischen Substanz mit Natrium entsteht Schwefelnatrium, welches auf einer blanken Silbermünze mit Wasser einen schwarzen Fleck erzeugt. Man kann daher auf diese Weise Schwefel in organischen Verbindungen erkennen. Zum Nachweis der Halogene in organischen Substanzen erhitzt man diese mit reinem Ätzkalk in einem engen Glasrohr, löst dann den Rohrinhalt in verdünnter Salpetersäure und prüft mit Silbernitratlösung.

Auf die Anwesenheit von Sauerstoff in organischen Substanzen kann man nur schließen, wenn man alle übrigen Elemente, die darin nachgewiesen wurden, der Menge nach bestimmt. Wenn sich dann noch ein Fehlbetrag ergibt, so kann dieser nur Sauerstoff sein.

Zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wird die organische Substanz mit Kupferoxyd oder Bleichromat stark erhitzt, wodurch vollständige Verbrennung eintritt, der Wasserstoff wird in Wasser, der Kohlenstoff in Kohlendioxyd übergeführt, etwa vorhandener Stickstoff geht in freien Stickstoff über. Die Verbrennungsprodukte leitet man zunächst durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr, in dem alles entstandene Wasser aufgenommen, dann durch einen gewogenen Apparat, der Kalilauge und festes Ätzkali enthält, in dem das gebildete Kohlendioxyd zurückgehalten wird. Aus dem gefundenen Wasser und Kohlendioxyd berechnet man die Menge Wasserstoff und Kohlenstoff und bezieht diese hierauf auf 100 Gewichtsteile der untersuchten Substanz.

Um die Menge des Stickstoffs zu ermitteln, wird dieser entweder wie bei der qualitativen Analyse in Ammoniak übergeführt und dieses bestimmt, oder man erhitzt die Substanz mit Kupferoxyd, wobei der Stickstoff als Gas entweicht, welches man auffängt und aus dessen Volumen das Gewicht feststellt.

In der im Prinzip angeführten Weise findet man, wie viele Prozente der betreffenden Elemente in der organischen Verbindung enthalten sind. Die nächste Aufgabe besteht nun darin, aus der prozentischen Zusammensetzung das atomistische Verhältnis, in welchem die einzelnen Elemente in der Verbindung enthalten sind, und hierauf das Molekulargewicht der Substanz festzustellen. Wählen wir zu diesem Zweck die reine Essigsäure. Durch die Analyse konnte direkt nur Kohlenstoff und Wasserstoff darin nachgewiesen werden und zwar

$$\begin{aligned} C &= 39{,}90\,\% \\ H &= \ \ 6{,}70\,\text{„} \end{aligned}$$

Die Summe beider beträgt also 46,60 %; der Rest von 100 muß Sauerstoff sein: 100—46,60 = 53,40 % O. Das atomistische Verhältnis, in welchem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in der Essigsäure enthalten sind, werden wir finden, indem wir die Prozente dieser Elemente durch die zugehörigen Atomgewichte dividieren:

$$\begin{aligned} C : H : O &= \frac{39{,}90}{12} : \frac{6{,}70}{1} : \frac{53{,}40}{16} \\ &= 3{,}32 : 6{,}70 : 3{,}34 \end{aligned}$$

Dieses atomistische Verhältnis müssen wir aber in ganzen Zahlen ausdrücken; daher wählen wir die kleinste Zahl als Einheit, setzen sie = 1, dann verhalten sich abgerundet

$$C:H:O = 1:2:1$$

oder die einfachste atomistische Formel der analysierten Substanz ist

$$CH_2O.$$

Die Analyse gibt uns keine Anhaltspunkte dafür, ob durch diese Formel auch die Molekulargröße der Essigsäure ausgedrückt ist oder ob in dem Molekül 2, 3, 4 oder n mal so viel Atome enthalten sind, ob also das Molekül durch die Formeln: $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_3$, $C_4H_8O_4$ etc. etc. zu bezeichnen sei.

Zur Ermittlung des Molekulargewichtes können wir sowohl chemische als auch physikalische Wege einschlagen. Im vorliegenden Falle gelangen wir auf letzteren am einfachsten zum Ziele. Wir werden die Dampfdichte der Essigsäure oder die Gefrierpunktserniedrigung, welche sie in einem geeigneten Lösungsmittel verursacht, feststellen. Bei anderen, nicht oder schwer flüchtigen Körpern könnten wir auch die Siedepunktserhöhung ermitteln.

Der Versuch ergibt, daß Essigsäuredampf über 250^0 etwa 30,3 mal schwerer als Wasserstoff ist, daß demnach das Molekulargewicht der Essigsäure $= 2 . 30{,}3 = 60{,}6$ ist. Daher kann die Formel der Essigsäure nicht CH_2O sein, welcher das Molekulargewicht 30 entspricht, sondern sie muß 2 mal so groß, also

$$= C_2H_4O_2 \text{ sein.}$$

Nach diesen angedeuteten Verfahren können wir die Molekularformel einer organischen Verbindung auffinden. Man bezeichnet diese Formel auch als die empirische Formel; sie gibt uns nur Aufschluß über die Anzahl der Atome der betreffenden Elemente im Molekül, nicht aber über die Art und Weise, wie die einzelnen Elemente miteinander verbunden sind. Darüber belehren uns die Konstitutions- oder Strukturformeln, wie schon in der anorganischen Chemie erwähnt wurde.

Ableitung der organischen Verbindungen von den Kohlenwasserstoffen. Isomere Verbindungen. Homologe Reihen.

Der Grund, warum die organischen Verbindungen so zahlreich sind, liegt besonders in dem eigentümlichen Verhalten des vierwertigen Kohlenstoffs.

Die Kohlenstoffatome besitzen, wie schon in der anorganischen Chemie erwähnt, die charakteristische Eigenschaft, sich zu zweien oder mehreren untereinander zu verbinden, wodurch gleichsam Kohlenstoffketten entstehen. Hierbei kann die Bindung der einzelnen Atome in mannigfaltiger Weise stattfinden, je nachdem sie zwischen je einer, zwei oder drei Valenzen von zwei benachbarten Atomen vor sich geht, wie in nachstehenden Beispielen angedeutet ist:

1.	2.	3.
C≡	C<	C—
|	‖	⦀
C≡	C<	C—

Im ersten Fall bleiben dann noch sechs, im zweiten vier und im dritten zwei Verbindungseinheiten übrig, die mit andern Elementen oder Radikalen gesättigt werden können. Lagert sich an die freien Valenzen Wasserstoff an, so entstehen folgende drei Verbindungen:

	1.	2.	3.
	CH_3	CH_2	CH
	|	‖	⦀
	CH_3	CH_2	CH
oder:	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2.

Es entstehen also drei verschieden zusammengesetzte Kohlenwasserstoffe. Den unter 1. aufgeführten Kohlenwasserstoff können wir uns auch aus dem einfachsten, dem Methan, CH_4, entstanden denken, indem an die Stelle eines Wasserstoffatoms die Gruppe oder das Radikal CH_3 tritt, wie es folgende Formeln zeigen:

CH_3	CH_3
|	|
H	CH_3

Auf die gleiche Weise leitet sich aus dem neu entstandenen Kohlenwasserstoff ein dritter ab etc., wie im folgenden angedeutet:

	CH_4	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
		|	|	|	|
		CH_3	CH_2	CH_2	CH_2
			|	|	|
			CH_3	CH_2	CH_2 etc.
				|	|
				CH_3	CH_2
					|
					CH_3
oder:	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12} etc.
	Methan,	**Äthan,**	**Propan,**	**Butan,**	**Pentan.**

Auf diese Weise entsteht eine Reihe von Kohlenwasserstoffen von der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2}, worin n die Anzahl der Kohlenstoffatome bedeutet und verschieden groß sein kann (1 bis 24, mit Überspringungen bis 60). Da sich diese Kohlenwasserstoffe vom Methan ableiten, so nennt man sie K o h l e n w a s s e r s t o f f e der M e t h a n r e i h e, auch K o h l e n-

wasserstoffe der Paraffinreihe oder *gesättigte Kohlenwasserstoffe.*

In analoger Weise leiten sich von dem C_2H_4, dem Äthylen, verschiedene Kohlenwasserstoffe ab, wie C_3H_6, C_4H_8 etc., welche die allgemeine Formel C_nH_{2n} besitzen. Man nennt sie *Äthylenkohlenwasserstoffe.* Vom C_2H_2, dem Acetylen, werden in gleicher Weise die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2} abgeleitet.

Die Kohlenwasserstoffe der beiden letzteren Reihen bezeichnet man auch als *ungesättigte*, weil sie sich leicht mit andern Elementen oder Radikalen verbinden, indem die doppelte oder dreifache Bindung der Kohlenstoffatome in einfache übergeht.

Die Mannigfaltigkeit der Kohlenwasserstoffe wird noch dadurch erhöht, daß die Kohlenstoffatome sich nicht nur, wie in den bisherigen Beispielen, kettenförmig verbinden, sondern auch ringförmig. Es treten dann die Endkohlenstoffatome einer Kette nach Austritt von je einem Wasserstoffatom miteinander in Verbindung, wie es folgende Formeln veranschaulichen:

$$
\begin{array}{c}
CH_2 . H \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 . H
\end{array}
\qquad
\begin{array}{|c}
\hline
CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\
\hline
\end{array}
\quad \text{oder:} \quad
\begin{array}{ccc}
 & CH_2 & \\
H_2C & & CH_2 \\
H_2C & & CH_2 \\
 & CH_2 &
\end{array}
$$

Kohlenwasserstoffe mit solcher ringförmiger, einfacher Bindung der Kohlenstoffatome bezeichnet man als *Naphthene.*

In obigem Beispiel haben wir einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_{12}. Ein empirisch ebenso zusammengesetzter Kohlenwasserstoff ist auch in der Äthylenreihe enthalten, nämlich:

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3.$$

Obgleich beide empirisch dieselbe Zusammensetzung haben, so zeigen sie doch sehr verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften. Ein Blick auf die Konstitutionsformel läßt dies leicht verständlich erscheinen. Im ersteren Kohlenwasserstoff

haben wir nur CH_2-Gruppen, in letzterem außerdem noch eine CH- und CH_3-Gruppe.

Es kann daher organische Verbindungen geben, die bei gleicher empirischer, daher auch bei gleicher prozentischer Zusammensetzung und bei gleichem Molekulargewicht ganz verschiedene Eigenschaften besitzen. Man nennt solche Verbindungen *isomer* (*Isomerie*).

Während von dem Äthan nur ein Propan abgeleitet werden kann, das die gleiche nähere Zusammensetzung besitzt, ob ein Wasserstoffatom im obern oder untern CH_3 ersetzt wird:

$$\begin{array}{ccc}
 & CH_3 & \\
 & | & \\
CH_3 & CH_2 & CH_3 \\
| & | & | \\
CH_3 & CH_3 & CH_2 \\
 & & | \\
 & & CH_3,
\end{array}$$

gilt dies nicht mehr bei dem vom Propan abgeleiteten Butan. Je nachdem ein Wasserstoffatom einer CH_3- oder der CH_2-Gruppe durch CH_3 ersetzt wird, entstehen zwei verschiedene oder isomere Butane, wie es die folgenden Formeln andeuten:

$$\begin{array}{cccccc}
 & & 1. & & & 2. \\
CH_3 & & CH_3 & & & CH_3 \\
| & & | & & & | \\
CH_2 & \text{gibt entweder:} & CH_2 & \text{oder:} & H_3C\,— & CH \\
| & & | & & & | \\
CH_3 & & CH_2 & & & CH_3 \\
 & & | & & & \\
 & & CH_3 & & &
\end{array}$$

Beide Butane haben verschiedene Konstitutionsformeln, beide auch verschiedene Eigenschaften, sie sind isomer. Man bezeichnet das unter 1. aufgeführte mit unverzweigter Kohlenstoffkette als *normales* Butan, das unter 2. mit verzweigter Kohlenstoffkette als *Isobutan*. Bei den Kohlenwasserstoffen mit höherem Kohlenstoffgehalt ist noch eine größere Anzahl von isomeren Verbindungen möglich, es steigt die Anzahl der Isomeren sehr rasch. Hierdurch wird das Heer der Kohlenstoffverbindungen ebenfalls vergrößert.

Vergleichen wir je zwei aufeinanderfolgende Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, wie C_2H_6 und C_3H_8, so ergibt sich, daß sich der nächstfolgende von dem vorhergehenden durch einen

Mehrgehalt von CH_2 unterscheidet. Ähnlich ist es in der Äthylen- und Acetylenreihe. Außerdem zeigen die Verbindungen derselben Reihe ein ähnliches Verhalten.

Man nennt solche Reihen analog zusammengesetzter organischer Verbindungen, deren aufeinanderfolgende Glieder sich durch eine bestimmte Atomgruppe unterscheiden und welche ähnliche Eigenschaften besitzen, homologe Reihen. Von den Verbindungen selbst sagt man, sie seien einander homolog. Daher spricht man von der homologen Reihe der Methankohlenwasserstoffe, der Äthylenkohlenwasserstoffe etc.

Tritt in den Kohlenwasserstoffen an die Stelle eines Wasserstoffatoms ein einwertiges Element oder Radikal oder werden zwei oder mehrere Wasserstoffatome durch Elemente oder Radikale ersetzt, so entstehen verschiedene neue organische Verbindungen. Von dem CH_4 leiten sich z. B. ab:

$CH_3(Cl)$, Methylchlorid; $CH_3(OH)$, Methylalkohol; $CH_3(NH_2)$, Methylamin

$C{<}^{H_2}_{O}$, Methylaldehyd; $C{<}^{H}_{Cl_3}$, Chloroform; $C{<}^{H}_{N}$, Blausäure; $C{\lessgtr}^{H}_{O}{}_{OH}$ Ameisensäure.

Daher können wir uns die zahlreichen organischen Verbindungen von den verschiedenen Kohlenwasserstoffen abgeleitet denken.

Einteilung der organischen Verbindungen. Man pflegt die organischen Verbindungen vorzugsweise in zwei Klassen zu bringen:

1. Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette oder auch Verbindungen der Methan- oder Fettreihe.
2. Verbindungen mit ringförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome. Hierher gehören als besonders wichtig die sogenannten aromatischen Verbindungen, die sich von dem Benzol, C_6H_6, ableiten.

Daran reihen sich dann noch Verbindungen unbekannter Konstitution, wie Eiweißstoffe etc.

I. Verbindungen der Fettreihe.

Cyanverbindungen.

Unter Cyan versteht man die einwertige Gruppe $—C{\equiv}N$, die auch mit dem Symbol Cy bezeichnet wird. Das Cyan zeigt

große Ähnlichkeit mit den Halogenen und bildet ähnlich zusammengesetzte Verbindungen.

Wie in dem Chlorgas nicht Chloratome als solche auftreten, sondern Chlormoleküle, in welchen je zwei Chloratome miteinander verbunden sind, so müssen wir auf Grund des spezifischen Gewichtes vom freien Cyan annehmen, daß in den Molekülen desselben nicht die Gruppe $—C\equiv N$ für sich enthalten ist, sondern daß je zwei solche Gruppen im Molekül vereinigt sind, entsprechend der Formel

$$\begin{array}{c} C\equiv N \\ | \\ C\equiv N. \end{array}$$

Daher wird das freie Cyan auch Dicyan genannt.

Von dem Chlor und Cyan haben wir die analogen Verbindungen:

ClH, Chlorwasserstoff,	(NC)H, Cyanwasserstoff,
ClK, Chlorkalium,	(NC)K, Cyankalium,
ClAg, Chlorsilber,	(NC)Ag, Cyansilber.

Freies Cyan, $\begin{array}{c} CN \\ | \\ CN \end{array}$, wird erhalten, wenn man Cyansilber oder Cyanquecksilber erhitzt. Es tritt Zersetzung in freies Metall und Cyan ein. Das Cyan bildet ein farbloses, stechend riechendes, giftiges Gas, das mit violetter Flamme brennbar ist.

Cyanwasserstoff oder **Blausäure,** HCN, kann dargestellt werden, indem man gelbes Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure destilliert. Man erhält dabei wässerige verdünnte Blausäure, aus der man durch Behandeln mit Chlorcalcium und wiederholter Destillation die wasserfreie gewinnt. Die Blausäure bildet im reinen Zustand eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 27° siedet und einen betäubenden, bittermandelähnlichen Geruch besitzt. Mit Wasser ist sie in jedem Verhältnis mischbar. Die Blausäure ist eine sehr schwache Säure und in wässeriger Lösung unbeständig. Sie ist eines der stärksten Gifte, schon in kleinen Mengen wirkt sie tödlich. In sehr verdünntem Zustande ist sie im Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser enthalten und wird in diesen als Medizin benützt. Wird ihr Wasserstoff durch ein Metall ersetzt, so entstehen die Cyanmetalle, die meistens sehr giftig sind.

Cyankalium, KCN. Wird über ein glühendes Gemisch von Kaliumkarbonat und Kohle Stickstoff geleitet, so verbindet sich unter diesen

Bedingungen der Kohlenstoff mit dem Stickstoff und es entsteht Cyankalium:

$$K_2CO_3 + 4C + N_2 = 2KCN + 3CO.$$

Noch leichter entsteht dasselbe, wenn man stickstoffhaltige Kohle oder stickstoffhaltige organische Substanzen mit Pottasche zusammenschmilzt oder über ein glühendes Gemisch von Pottasche und Kohle Ammoniak leitet. Nach letzterem Verfahren wird das Cyankalium im großen gewonnen. Auch wird es durch Schmelzen von entwässertem gelben Blutlaugensalz erhalten, wobei sich letzteres in Cyankalium, Stickstoff und Kohlenstoffeisen zersetzt:

$$Fe(CN)_6K_4 = 4KCN + N_2 + FeC_2.$$

Nach dem Absetzen des Kohlenstoffeisens wird das geschmolzene Cyankalium abgegossen.

Es bildet eine weiße, blätterig kristallinische Masse. Im Handel kommt es häufig in Stangenformen gegossen vor. Es riecht nach Blausäure, da es von der Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Das Cyankalium löst sich leicht in Wasser, seine Auflösung zersetzt sich aber mit der Zeit. Es ist ein heftiges Gift. Da es die Fähigkeit hat Halogensilber aufzulösen, wird es in der Photographie verwendet.

Mit den meisten Metallsalzen gibt das Cyankalium Niederschläge von den betreffenden Cyanmetallen, die in Wasser unlöslich sind, sich aber in Cyankalium auflösen. Dabei entstehen lösliche Doppelcyanide. In einer Lösung von Silbernitrat gibt es einen weißen käsigen Niederschlag von Cyansilber:

$$KCN + AgNO_3 = KNO_3 + AgCN.$$

Dasselbe löst sich in überschüssigem Cyankalium auf, indem es sich mit einem Molekül des letzteren zu $AgCN.NCK$ verbindet. Ähnlich verhält sich Goldcyanid. Solche Lösungen werden besonders zur galvanischen Versilberung und Vergoldung benützt. Ferner benützt man das Cyankalium zur Goldgewinnung.

Gelbes Blutlaugensalz, Ferrocyankalium, $Fe(CN)_6K_4 + 3H_2O$. Wird eine Eisenvitriollösung mit Cyankaliumlösung versetzt, so entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der in seiner Zusammensetzung annähernd dem Ferrochlorid entspricht:

$$FeSO_4 + 2KCN = Fe(CN)_2 + K_2SO_4.$$

Mit einem Überschuß von Cyankalium verbindet sich das Ferrocyanid und löst sich auf, indem Ferrocyankalium entsteht:

$$Fe(C)_2 + 4CNK = Fe(CN)_6K_4.$$

In dieser Verbindung ist das Eisen sehr fest gebunden, so daß man es mit den gewöhnlichen Mitteln, wie Kaliumhydroxyd oder Schwefelammon, nicht ausfällen kann. Man betrachtet daher die Gruppe $Fe(CN)_6$ als ein besonderes Radikal, das ähnlich wirkt wie Chlor, aber vierwertig ist. Es erhielt den Namen Ferrocyan, weshalb seine Verbindungen mit Metallen Ferrocyanmetalle heißen.

Im großen wird das Ferrocyankalium erhalten, indem man Pottasche mit stickstoffhaltiger Kohle (aus Schlächtereiabfällen, Blut, Haaren, Horn, Lederabfällen) oder mit diesen Substanzen selbst und Eisenspänen oder Eisenspat zusammenschmilzt. In der geschmolzenen Masse ist noch kein Ferrocyankalium enthalten, es bildet sich erst beim darauffolgenden Behandeln mit Wasser. Beim Schmelzen entsteht Cyankalium, das dann auf das Eisenkarbonat oder das Schwefeleisen, welches aus dem Schwefel der organischen

Verbindungen oder der rohen Pottasche sich bildet, in ähnlicher Weise einwirkt wie auf Eisenvitriol. Wird die wäßrige Lösung nach dem Klären konzentriert, so scheidet sich beim Erkalten das Ferrocyankalium aus und wird durch Umkristallisieren gereinigt. In neuerer Zeit wird es vorzugsweise aus der Gasreinigungsmasse gewonnen.

Es bildet gelbe, luftbeständige Kristalle, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Im Gegensatz zu den einfachen Cyanmetallen ist es nicht giftig.

Man benützt das gelbe Blutlaugensalz zur Darstellung von Blausäure, Cyankalium und Berlinerblau.

Berlinerblau wird erhalten, wenn man Eisenchlorid oder überhaupt ein Ferrisalz mit Ferrocyankalium versetzt. Es tritt dann an Stelle des Kaliums Eisen. Das Berlinerblau bildet einen tiefblauen Niederschlag, der, getrocknet, einen eigentümlichen, kupferähnlichen Glanz besitzt. In Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich, von Basen, wie Kalium- oder Calciumhydroxyd, wird es leicht zersetzt.

Aus dem gelben Blutlaugensalz wird durch Einleiten von Chlor in seine wäßrige Lösung das weniger wichtige **rote Blutlaugensalz**, $Fe(CN)_6K_3$, erhalten, welches rotbraune Kristalle bildet.

Calciumcyanamid (siehe Ca) ist ein Abkömmling des Cyanamids H_2NCN.

Knallquecksilber, $(CNO)_2Hg$, entsteht, wenn man Quecksilber, Salpetersäure und Alkohol in bestimmten Verhältnissen aufeinander einwirken läßt, als eine weiße kristallinische Verbindung, die durch Stoß oder Schlag heftig explodiert und zur Herstellung der Zündhütchen dient. Die zu Grunde liegende **Knallsäure,** $CNOH$, ist sehr unbeständig.

Isomer mit dieser Säure ist die für sich nicht existenzfähige **Cyansäure,** $HOC \equiv N$. Ihr Kaliumsalz wird durch Erhitzen von Cyankalium mit Bleioxyd, welchem dabei Sauerstoff entzogen wird, erhalten. Versetzt man die wäßrige Lösung dieses Salzes mit Chlorammonium, so entsteht cyansaures Ammon, $NH_4O.C \equiv N$, das beim Abdampfen sich in **Harnstoff,** $CO\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$, umlagert, der im Harn des Menschen und der Tiere vorkommt.

Kohlenwasserstoffe.

Darunter versteht man Verbindungen, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Wie schon hervorgehoben, gibt es eine große Zahl derselben, die verschiedenen Reihen angehören, nämlich der Methan-, Äthylen- und Acetylenreihe.

Die Glieder mit niedrigem Kohlenstoffgehalt sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, wie Methan, Äthan, die mit höherem Kohlenstoffgehalt flüssig, in der Methanreihe von C_5 an, und jene mit einer noch größeren Anzahl von Kohlenstoffatomen fest, in der Methanreihe von C_{16} an. Die festen schmelzen bei höherer Temperatur und bei noch höherer sieden sie ebenso wie die flüssigen. Ihr Siedepunkt steigt mit dem Kohlenstoffgehalt. Sie sind leicht entzündlich. Die kohlenstoffarmen gesättigten

verbrennen mit wenig leuchtender, die kohlenstoffreicheren mit leuchtender bis rußender Flamme. In Wasser sind sie unlöslich, leicht lösen sie sich gegenseitig und in Schwefelkohlenstoff auf.

Kohlenwasserstoffe entstehen bei der trockenen Destillation von Holz, Torf, Stein- und Braunkohle sowie bei der Fäulnis verschiedener organischer Substanzen unter Luftabschluß; daher sind sie im Leuchtgas und besonders in den Teerölen von Braunkohlen und Torf enthalten, ferner, wenn auch vornehmlich nur Methan, in den Gasen, die sich im Schlamm der Sümpfe und in Hohlräumen der Steinkohlenlager ansammeln. Fertig gebildet sind sie außerdem im Petroleum enthalten, das aus einer großen Zahl von Kohlenwasserstoffen besteht.

Methan, Äthylen und Acetylen wurden schon in der anorganischen Chemie beschrieben.

Petroleum (Stein- oder **Erdöl** oder **Naphtha).** Es ist schon seit dem Altertum bekannt, wird aber erst seit Ende der 50er Jahre des vor. Jahrh. in großem Maße benützt. Das Steinöl enthält Kohlenwasserstoffe von dem geringsten (Methan) bis zu sehr hohem Kohlenstoffgehalt. Es kommt an verschiedenen Orten in der Erdrinde vor, besonders in Nordamerika (Virginien, Pennsylvanien, Ohio, Canada), dann in Galizien, Rumänien, im Kaukasus bei Baku, in Hannover (in geringer Menge in Bayern am Tegernsee).

Das amerikanische enthält besonders Kohlenwasserstoffe der Methan- und Äthylenreihe, das kaukasische dagegen solche der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$, die vorzugsweise der Naphthenreihe angehören.

Das Steinöl, wie es in der Natur vorkommt, bildet eine mehr oder weniger braun gefärbte, bald leicht, bald schwer bewegliche Flüssigkeit. Es kann nicht direkt als Brennöl benützt werden. Da es nämlich auch Kohlenwasserstoffe aufgelöst enthält, die schon bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, ferner solche, die bei geringer Temperaturerhöhung sieden, so würde es mit Luft zu explosiblen Gemischen Veranlassung geben. Daher muß es von diesen befreit werden. Auch die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe müssen entfernt werden, weil dieselben im Lampendocht nur schwierig aufsteigen. Dies wird durch eine Destillation, wobei die innerhalb bestimmter Temperaturen übergehenden Anteile getrennt aufgefangen werden (fraktionierte Destillation), erreicht. Dadurch wird das Rohpetroleum vorzugsweise in drei Portionen geschieden. Die erste enthält Kohlenwasserstoffe, die bis 150°, die zweite oder mittlere solche, die bis 300° und die dritte, der Rückstand, Kohlenwasserstoffe, die über 300° sieden.

Jede dieser Portionen wird dann mit etwas konzentrierter Schwefelsäure behandelt, um harzige Bestandteile und ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu entfernen, und mit Natronlauge und Wasser gewaschen.

Die mittlere Fraktion von 150—300° bildet das Brennöl oder Petroleum schlechtweg. Es hat ein spezifisches Gewicht von 0,79—0,83, ist gelblich oder farblos. Gemäß gesetzlicher Vorschrift soll es unter 21° keine entzündbaren Dämpfe abgeben.

Aus der ersten Fraktion erhält man durch wiederholte Destillation verschiedene Handelsprodukte, wie Petroleumäther, Siedepunkt 40—70° (Lösungsmittel), Benzin (Fleckenwasser), Siedepunkt 80—100°, dient zum Betrieb von Motoren und in der chemischen Wäscherei, Ligroin, Siedepunkt 100—130° (zum Brennen in eigenen Lampen), Putzöl, Siedepunkt 130—150°.

Die dritte Portion wird entweder nach der oben erwähnten Reinigung direkt als Schmieröl verwendet oder zunächst mit überhitztem Wasserdampf destilliert und erst das Destillat auf Schmieröl verarbeitet. Scheiden sich aus diesen Destillaten beim Abkühlen feste Kohlenwasserstoffe ab, so werden sie zur Herstellung von Paraffin benützt. Vaselin (Naturvaselin), das als Lederfett und zu Salben verwendet wird, ist gleichfalls ein Nebenprodukt der Petroleumindustrie. Es wird aus dem über 300° siedenden Anteil des Rohpetroleums gewonnen.

Aus den Teerölen von der trockenen Destillation der Braunkohlen erhält man in ähnlicher Weise Benzin, ferner eine Art Petroleum, das man als Solaröl bezeichnet, Schmieröle, Paraffinöle, die zur Ölgasdarstellung dienen, und Paraffin.

Paraffin ist ein Gemenge verschiedener fester Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, etwa von $C_{16}H_{34}$ bis $C_{29}H_{60}$.

Es bildet eine weiße, durchscheinende kristallinische Masse die bei 40—60° schmilzt. Bei höherer Temperatur, bei etwa 400°, verflüchtigt es sich unter Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Schwefelkohlenstoff, Benzin etc. auf. Man benützt es besonders zu den Paraffinkerzen.

Asphalt. Als Anhang zu den Kohlenwasserstoffen sei noch der Asphalt oder das Erdpech erwähnt, der aber nicht nur aus Kohlen- und Wasserstoff besteht, sondern außerdem namentlich noch Schwefel oder Sauerstoff enthält. Er bildet eine braunschwarze bis schwarze, fettglänzende, harzähnliche Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur spröde ist und bei höherer Temperatur schmilzt. Der Asphalt kommt entweder im reinen Zustand vor, wie im Toten Meer und im Asphaltsee auf der Insel Trinidad, oder vermengt mit Gesteinsstücken, in der Schweiz, in Tirol, Hannover, und bildet im letzteren Fall den Rohasphalt. Man benützt den Asphalt zum Belegen von Straßen, Fußsteigen, zur Dichtung von Wasserbehältern, gelöst in Terpentinöl als Asphaltlack etc.

Kohlenwasserstoffradikale. Läßt man auf einen gesättigten Kohlenwasserstoff Chlor einwirken, so werden ein oder mehrere Wasserstoffatome durch dasselbe ersetzt, z. B.:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl;$$
$$CH_3Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + HCl.$$

Den Körper $(CH_3)Cl$ können wir auch auffassen als eine Verbindung des Kohlenwasserstoffrestes oder Kohlenwasserstoffradikals CH_3 mit Chlor. Solche Kohlenwasserstoffreste gibt es eine große Zahl. Wie sich von dem Methan das einwertige Radikal CH_3 oder das Methyl ableitet, so leitet sich vom Athan, C_2H_6, das Äthyl, C_2H_5, vom Propan, C_3H_8, das Propyl, C_3H_7, vom Butan, C_4H_{10}, das Butyl, C_4H_9, etc. ab. Diese Radikale können sich mit verschiedenen Elementen oder andern Radikalen verbinden; ferner können sie von einer Verbindung in eine andere ähnlich wie die Hydroxylgruppe übergeführt werden. Wie oben erwähnt, verbindet sich das CH_3 mit Chlor zu CH_3Cl, welches Methylchlorid heißt, ähnlich gibt es ein Äthyl-, Propyl-, Butylchlorid etc.

Außer dem Methyl leiten sich von dem Methan noch andere Radikale ab, nämlich das zweiwertige $H_2C=$ und das dreiwertige $HC\equiv$. In ähnlicher Weise stammen von andern Kohlenwasserstoffen solche mehrwertige Radikale ab.

Alkohole.

Wirkt Kaliumhydroxyd auf das Chlorid eines Kohlenwasserstoffradikals bei höherer Temperatur ein, so findet ein ähnlicher Prozeß statt wie bei der Einwirkung auf ein Metallchlorid, z. B. Chlorzink, bei gewöhnlicher Temperatur:

$$(CH_3)Cl + KOH = KCl + (CH_3)OH,$$
$$Zn{<}^{Cl}_{Cl} = 2KOH = 2KCl + Zn{<}^{OH}_{OH}.$$

Im letzteren Fall entsteht die Hydroxylverbindung des Zinks, im ersteren die eines Kohlenwasserstoffrestes oder ein Alkohol. Unter einem Alkohol versteht man daher die Verbindung der Hydroxylgruppe mit einem Kohlenwasserstoffrest. Die Alkohole lassen sich mit den Metallhydroxyden, wie mit Kaliumhydroxyd, Zinkhydroxyd, vergleichen. Allerdings reagieren sie nicht alkalisch, sondern neutral, zeigen aber gegen Säuren ein ganz ähnliches Verhalten wie die Metallhydroxyde. Je nach der Anzahl der Hydroxylgruppen, die sich an verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden müssen, unterscheidet man ein-, zwei- und mehrwertige Alkohole. Der Al-

kohol CH_3OH, der als Methylalkohol bezeichnet wird, weil er das Radikal CH_3 enthält, ist daher ein einwertiger Alkohol. Die Kohlenwasserstoffreste, welche in den Alkoholen mit der Hydroxylgruppe verbunden sind, wie CH_3, heißt man auch Alkoholradikale.

Wie sich von dem Methan, CH_4, der Methylalkohol ableitet, so entstehen auch aus den andern Gliedern der Methanreihe einwertige Alkohole, die eine homologe Reihe von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}(OH)$ bilden. Die wichtigsten davon sind:

Methylalkohol, CH_3OH,
Äthylalkohol, C_2H_5OH,
Propylalkohol, C_3H_7OH,
Butylalkohol, C_4H_9OH,
Amylalkohol, $C_5H_{11}OH$.

Die Alkohole mit geringerem Kohlenstoffgehalt sind farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeiten; die mit höherem Kohlenstoffgehalt sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die ersteren, wie Methyl- und Äthylalkohol, sind in Wasser leicht löslich, mit zunehmendem Kohlenstoff werden sie in Wasser schwer bis unlöslich. Ihr Siedepunkt steigt mit dem Kohlenstoff und zwar mit der Zunahme von je einer CH_2-Gruppe um etwa 19—20°. Sie sind leicht entzündlich.

Äther. Wie aus den Metallhydroxyden unter bestimmten Bedingungen Wasser abgespalten wird und Anhydride oder Oxyde entstehen, so kann auch aus zwei Molekülen eines Alkohols Wasser austreten, wodurch ein Alkoholanhydrid entsteht, das man als einen Äther bezeichnet:

$$\begin{matrix} H_3COH \\ H_3C\ \ OH \end{matrix} = \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}{>}O + H_2O$$

Methylalkohol Methyläther.

Die Äther können mit den Metalloxyden, wie mit $\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}{>}O$, verglichen werden. Von jedem Alkohol leitet sich ein Äther ab.

Ester oder zusammengesetzte Äther. Wie in den Metallhydroxyden, so können auch in den Alkoholen die Hydroxylgruppen durch Säureradikale ersetzt werden, z. B.

KOH $(H_3C)OH$
KNO_3 $(H_3C)NO_3$.

Die so entstandenen Verbindungen nennt man Ester oder zusammengesetzte Äther. Sie lassen sich mit den Salzen

vergleichen und können auch aus der betreffenden Säure entstanden gedacht werden, indem der vertretbare Wasserstoff durch Alkoholradikale ersetzt wird:

$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!(SO_4)$	$\begin{matrix}H_3C\\H\end{matrix}\!>\!(SO_4)$	$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!>\!(SO_4)$
Schwefelsäure	Saurer Methylester der Schwefelsäure (Methylschwefelsäure)	Neutraler Methylester der Schwefelsäure.

Von jedem Alkohol kann daher eine Reihe von Estern dargestellt werden.

Wie die Metallsalze durch stärkere Basen zersetzt werden, so auch die Ester:

$$\frac{\begin{matrix}ZnSO_4\\(HOK)_2\end{matrix}}{Zn(OH)_2 + K_2SO_4} \qquad \frac{\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!>\!(SO_4)\\(HO\ K)_2}{2H_3COH + K_2SO_4}$$

Es entsteht also bei dieser Zersetzung der Ester ein Alkohol und ein Salz der betreffenden Säure. Da eine derartige Zersetzung schon von alters her bei der Seifengewinnung vorgenommen wird, so nennt man sie Verseifung.

Oxydation der Alkohole. Besonders merkwürdig sind die Alkohole durch ihr Verhalten zu Oxydationsmitteln, wie zu chromsaurem Kalium oder Braunstein und Schwefelsäure. Jeder Alkohol liefert hierbei zunächst einen Aldehyd und hierauf eine Säure, eine sogenannte Karbonsäure, wie es folgende Formeln andeuten:

I.

$$\frac{\begin{matrix}H_3C\\|\\H_2COH\end{matrix}}{C_2H_6O} + O = \frac{\begin{matrix}H_3C\\|\\H-C=O\end{matrix}}{C_2H_4O} + H_2O$$

Äthylalkohol — Äthylaldehyd.

Der Aldehyd enthält also zwei Wasserstoffatome weniger als der betreffende Alkohol und die Atomgruppe $\begin{matrix}|\\H-C=O\end{matrix}$.

II.

Wirkt das Oxydationsmittel weiter auf den Aldehyd oder gleich von Anfang an in größerer Menge auf den Alkohol ein, so wird der Aldehyd höher oxydiert:

$$\begin{matrix}H_3C\\|\\HC=O\end{matrix} + O = \begin{matrix}H_3C\\|\\HO-C=O\end{matrix} \text{ oder } \begin{matrix}CH_3\\|\\COOH\end{matrix}$$

Äthylaldehyd — Essigsäure.

Diese Säuren sind ausgezeichnet durch die Gruppe $HO-\overset{|}{C}=O$ oder $\overset{|}{C}OOH$, die man als Karboxyl bezeichnet und die Säuren selbst als Karbonsäuren.

Die Oxydation der Alkohole kann auch durch den Sauerstoff der Luft bewirkt werden, wenn niedere Organismen denselben gleichsam übertragen, wie dies bei der Essigbildung geschieht.

Außer den Alkoholen, welche bei der Oxydation je einen Aldehyd und eine Säure mit gleicher Kohlenstoffatomzahl liefern, gibt es noch Alkohole, die hiebei in andere Produkte übergehen. Von diesen sind besonders die Alkohole hervorzuheben, welche bei der Oxydation **Ketone** geben. Es sind dies sogen. sekundäre Alkohole zum Unterschied der bisher erwähnten primären. Die letzteren enthalten die Atomgruppe $-CH_2OH$, verbunden mit einem Kohlenwasserstoffrest, die ersteren dagegen die Gruppe $\underset{|}{\overset{|}{C}}HOH$, welche mit zwei Kohlenwasserstoffresten in Verbindung steht. Diese Alkohole liefern bei der Oxydation, indem ihnen zwei Wasserstoffatome entzogen werden, nicht Aldehyde, sondern **Ketone:**

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CHOH + O & = & CO + H_2O \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \\ \text{Sek. Propylalkohol} & & \text{Dimethylketon} \end{array}$$

Das Dimethylketon ist das einfachste Keton und wird auch Aceton genannt. Charakteristisch für die Ketone ist die Carbonylgruppe, $\underset{|}{\overset{|}{C}}O$, die mit zwei Kohlenwasserstoffresten verbunden ist.

Methylalkohol, Holzgeist, $C\begin{smallmatrix}H_3\\OH\end{smallmatrix}$, oder CH_3OH. Er entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes und sammelt sich neben andern Produkten in der dabei erhaltenen wässerigen Flüssigkeit an. Da in dieser vornehmlich noch Essigsäure vorkommt, so bezeichnet man sie auch als rohen Holzessig. Um daraus Holzgeist zu gewinnen, wird mit Calciumhydroxyd neutralisiert und etwa $^1/_{10}$ abdestilliert, wobei der leicht flüchtige Methylalkohol übergeht. Das Destillat bildet den rohen Holzgeist; daraus wird dann der reine Methylalkohol gewonnen.

Derselbe bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Er siedet bei 66°; sein spezifisches Gewicht beträgt 0,814. Methylalkohol verbrennt mit wenig leuchtender Flamme; mit Wasser ist er in allen Verhältnissen mischbar. Fette, Öle und Harze löst er auf.

Man benützt ihn zu Firnissen, zur Darstellung verschiedener Methylverbindungen und den rohen Holzgeist, gemengt mit Pyridin, zum Denaturieren des gewöhnlichen Weingeistes. Das Pyridin, C_5H_5N, ist eine unangenehm riechende, sich ähnlich wie Ammoniak verhaltende Flüssigkeit, die bei der trockenen Destillation der Knochen und aus dem Steinkohlenteer gewonnen wird.

Formaldehyd, CH_2O. Leitet man ein Gemisch von Luft- und Methylalkoholdampf über schwach erhitzte Spiralen aus Kupferdrahtnetz, so entsteht Formaldehyd, der gasförmig ist und einen stechenden Geruch besitzt. Eine 40proz. Lösung desselben wird unter dem Namen Formalin zur Desinfektion verwendet.

Äthylalkohol, C_2H_5OH. Derselbe ist der wichtigste von allen Alkoholen und wird auch als Weingeist, Spiritus oder schlechtweg als Alkohol bezeichnet. Er entsteht bei der geistigen Gärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten. Darunter versteht man den Zerfall von Zucker (Traubenzucker) unter dem Einfluß von Hefe in Weingeist und Kohlensäurehydrid:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2.$$

Weingeist und weingeisthaltige Flüssigkeiten werden aus verschiedenen Substanzen, wie Getreidearten und Kartoffeln, die Stärkemehl enthalten, oder aus zuckerhaltigen Produkten gewonnen, wie weiter unten auseinander gesetzt wird.

Der reine Äthylalkohol bildet eine farblose, angenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit. Mit Wasser mischt er sich in allen Verhältnissen und bildet dann den verdünnten Weingeist. Er siedet bei 78°; beim Abkühlen mit flüssiger Luft wird er fest und schmilzt dann bei — 117°; sein spezifisches Gewicht ist bei 15° 0,794. Mischungen von Wasser und Weingeist werden daher ein um so niedrigeres spezifisches Gewicht besitzen, je reicher sie an Alkohol sind. Den Alkoholgehalt solcher Gemische kann man deshalb mit dem Aräometer (Alkoholometer) bestimmen. Entweder wird er in Gewichts- oder Volumprozenten ausgedrückt. Da sich das Volumen des Alkohols mit der Temperatur beträchtlich ändert, so muß die Gehaltsbestimmung entweder bei einer bestimmten Temperatur (15°) geschehen oder eine entsprechende Korrektur vorgenommen werden.

Der Weingeist ist leicht entzündlich und mit schwach leuchtender Flamme brennbar. Er löst verschiedene Fette, Öle und Harze auf. In geringerer Menge genossen, steigert er die Herztätigkeit, in größerer Menge wirkt er giftig (berauschend) und kann sogar den Tod herbeiführen.

Im Handel kommt der Alkohol mit mehr oder weniger Wasser vermischt vor.

Weingeist (Brennspiritus) enthält 70—85 Vol.-Proz. Alkohol,
Sprit „ 85—95 „ „ „

Unter sogenanntem absoluten Alkohol versteht man wasserfreien, wie er aus etwa 95prozentigem durch Behandeln mit Ätzkalk und Destillieren damit erhalten wird.

Da der Siedepunkt des Alkohols niedriger liegt als der des Wassers, so können beide durch Destillation getrennt werden, doch nur bis der Gehalt auf 95—96 Volum-Prozente gestiegen ist.

Von den geistigen Getränken enthält das Bier 3—6, der Wein 5—24, der Branntwein 30—50 Volum-Prozente Alkohol.

Außer als Genußmittel in den geistigen Getränken wird der Äthylalkohol benützt als Heizmaterial im Haushalt, zur Herstellung von Lacken (Auflösungen verschiedener Harze in Weingeist), zum Konservieren anatomischer Präparate und zu verschiedenen Verbindungen, wie zur Gewinnung von Chloroform, Essig, Äther etc. Für gewerbliche Zwecke wird er denaturiert und ist dann steuerfrei.

Chloroform und **Jodoform.** Wird 1 Gew.-Tl. Alkohol mit 30 Gew.-Tl. Wasser und 8 Gew.-Tl. Chlorkalk gemengt und dann destilliert, so erhält man das Chloroform, $CHCl_3$, das als schwere, ölige Flüssigkeit übergeht. Es besitzt einen eigentümlichen Geruch und erzeugt, eingeatmet, Gefühl- und Bewußtlosigkeit, weshalb es in der Chirurgie angewendet wird. Wie das Chloroform von dem Methan sich ableitet, so auch das feste, fäulniswidrig wirkende Jodoform, CHJ_3, indem drei Jodatome an die Stelle von drei Wasserstoffatomen treten.

Äthyläther oder **Schwefeläther,** $\begin{matrix} H_5C_2 \\ H_5C_2 \end{matrix}{>}O$. Man mischt zu seiner Darstellung zunächst vorsichtig 50 Tl. Alkohol mit 100 Tl. konzentrierter Schwefelsäure, erhitzt dann dieses Gemisch in einem Kolben, der mit einem Kühler verbunden ist, auf 135—140° und läßt durch ein Trichterrohr Alkohol hinzutropfen, so daß obige Temperatur erhalten bleibt. Es destilliert dann vorzugsweise Äther und Wasser über. Hierbei entsteht zuerst Äthylschwefelsäure:

$$C_2H_5OH + HSO_4H = (C_2H_5)SO_4H + HOH.$$

Wirkt auf diese bei 140° Alkohol ein, so bilden sich Äther und Schwefelsäure:

$$\begin{array}{l} H_5C_2 \,\vdots SO_4H \\ H_5C_2O\vdots H \\ \hline \begin{matrix} H_5C_2 \\ H_5C_2 \end{matrix}{>}O + HSO_4H. \end{array}$$

Die frei gewordene Schwefelsäure bildet dann wieder Äthylschwefelsäure und der Prozeß wiederholt sich, so daß man mit einer kleinen Menge von Schwefelsäure eine große Quantität von Alkohol in Äther überführen kann.

(Da man früher glaubte, er enthalte Schwefel, so erhielt er den Namen Schwefeläther.) Der überdestillierte Äther wird dann mit Sodalösung geschüttelt um beigemengten Alkohol und nebenbei entstandene schweflige Säure zu entfernen, hierauf mit Chlorcalcium entwässert und nochmals destilliert.

Der Äthyläther, oder auch kurz Äther genannt, ist eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. In Wasser ist er ziemlich schwer löslich, 14 Tl. Wasser lösen 1 Tl. Äther auf. Mit Alkohol mischt er sich in allen Verhältnissen. Ein Gemisch von 1 Tl. Äther und 3 Tl. Weingeist bildet die sogenannten Hoffmannschen Tropfen. Sein spezifisches Gewicht ist 0,72; er siedet bei 35° und verdunstet auch schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch unter beträchtlicher Kälteerzeugung. Sein Dampf bildet, mit Luft gemengt, ein explosibles Gemisch, daher soll der Äther niemals bei offenem Licht umgefüllt werden. Der Äthyläther löst Fette, Harze und fette sowie ätherische Öle auf. Man benützt ihn als Lösungsmittel und zum Betäuben (als Anästheticum).

Propyl-, Butyl- und **Amylalkohol.** Bei der geistigen Gärung entstehen neben dem Äthylalkohol in geringer Menge auch die eben genannten, und zwar gehören der hierbei entstehende Butyl- und Amylalkohol nicht der normalen, sondern der Isoreihe an. Da der Siedepunkt derselben höher liegt als beim Athylalkohol, so werden sie von letzterem wie auch unter sich durch fraktionierte Destillation getrennt. Amylalkohol wird auch durch Behandeln mit Holzkohle aus dem unreinen Weingeist beseitigt.

Butyl- und Amylalkohol besitzen einen unangenehmen Geruch und bilden das sogenannte Fuselöl. Unter Fuselöl im engeren Sinne versteht man den besonders übelriechenden Amylalkohol, der bei 131° siedet und namentlich bei der Gärung des Zuckers aus Kartoffeln entsteht. Er dient zur Herstellung angenehm riechender Ester, sogenannter Fruchtäther.

Von den Alkoholen mit noch höherem Kohlenstoffgehalt sei nur der feste, kristallinische **Melissylalkohol,** $C_{30}C_{61}OH$, erwähnt, der als Ester einen wesentlichen Bestandteil des Bienenwachses bildet.

Glycerin (Ölsüß). Von den mehrwertigen Alkoholen ist besonders das Glycerin wichtig. Es leitet sich von dem Propan ab, indem drei Wasserstoffatome, die sich an verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden, durch drei Hydroxylgruppen ersetzt werden:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & CH_2OH & \\ | & | & \\ CH_2 & CHOH & C_3H_5(OH)_3. \\ | & | & \\ CH_3 & CH_2OH & \end{array}$$

In geringer Menge entsteht es bei der geistigen Gärung, weshalb es im Wein und Bier in sehr kleinen Quantitäten enthalten ist. Als Ester verschiedener Säuren bildet es die Fette des Tier- und Pflanzenreichs. Bei der Seifen- und Stearingewinnung wird das Glycerin im freien Zustand abgeschieden und daher als Nebenprodukt erhalten. Durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf wird es gereinigt.

Es bildet eine farb- und geruchlose, sirupdicke Flüssigkeit, welche bei niederer Temperatur unter bestimmten Bedingungen fest wird und bei 290° unter teilweiser Zersetzung siedet. Sein spezifisches Gewicht ist 1,27.

Mit Wasser und Alkohol ist es in allen Verhältnissen mischbar, aus der Luft zieht es Wasser an. Es schmeckt süß.

Das Glycerin wird mit Wasser vermengt zum Füllen von Gasuhren, zu nicht trocknenden Stempelfarben, zum Feuchthalten von Modellierton, zur Fabrikation von Kunstweinen, Likören, Senf, Seifen, zu medizinischen Zwecken und zur Herstellung der folgenden Verbindung benützt.

Glyceryltrinitrat (Nobels Sprengöl), $C_3H_5(NO_3)_3$, gewöhnlich unrichtigerweise **Nitroglycerin** genannt. Fügt man Glycerin vorsichtig zu einer gekühlten Mischung gleicher Volumen konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure, so bildet sich der Salpetersäureester des Glycerins oder das sogenannte Nitroglycerin. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich dann dasselbe als gelbliches, in Wasser unlösliches, giftiges Öl ab. Diese Verbindung ist ausgezeichnet durch ihre große Explosionsfähigkeit. Durch Schlag, Stoß, durch einen Funken oder durch Erhitzen tritt plötzliche Zersetzung ein, indem sie vollständig in eine große Menge von Gasen übergeht. Vermengt mit etwa $^1/_4$ Infusorienerde bildet sie den gegen Stoß weniger empfindlichen, daher leichter transportabeln Dynamit. Nitroglycerin und Dynamit werden als Sprengmittel verwendet.

Säuren.

Die ausgesprochenen organischen Säuren enthalten, wie schon erwähnt, das Radikal $\overset{I}{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown OH}$ oder COOH, Karboxyl, und werden auch Karbonsäuren genannt. Je nach der Anzahl der Karboxylgruppen sind sie ein-, zwei- und mehrbasisch. Wie die anorganischen Säuren liefern sie Salze, Ester etc. Jedem primären Alkohol entspricht eine Säure. Von den einwertigen primären Alko-

holen leitet sich eine homologe Reihe von Karbonsäuren ab, die man auch als Fettsäuren bezeichnet, da verschiedene Ester derselben in den Fetten vorkommen. Man kann dieselben auch auffassen als Verbindungen der Karboxylgruppe mit einem Alkoholradikal, bezw. mit Wasserstoff. Sie haben die allgemeine Formel: $C_n H_{2n+1} COOH$.

Fettsäuren.

Besonders wichtig sind:

Ameisensäure, $HCOOH$,
Essigsäure, $CH_3 COOH$,
Propionsäure, $C_2 H_5 COOH$,
Buttersäure, $C_3 H_7 COOH$,
Baldrian- oder
Valeriansäure, $C_4 H_9 COOH$,

⋮

Palmitinsäure, $C_{15} H_{31} COOH$,
Stearinsäure, $C_{17} H_{35} COOH$.

In naher Beziehung zur Stearinsäure steht die um zwei Wasserstoffatome ärmere Öl- oder Oleïnsäure, $C_{17} H_{33} COOH$.

Die Fettsäuren mit geringem Kohlenstoffgehalt sind flüssig, in Wasser leicht löslich und destillierbar, jene mit höherem Kohlenstoffgehalt (von $C_8 H_{17} COOH$ an) fest und kristallinisch, lassen sich unter gewöhnlichem Druck nicht mehr unzersetzt destillieren und sind in Wasser unlöslich. In den Hydroxyden und Karbonaten der Alkalimetalle lösen sie sich auf, indem die betreffenden Salze entstehen, wobei das Metall immer nur an Stelle des Wasserstoffs in der Karboxylgruppe tritt.

Ameisensäure, $HCOOH$. Sie ist die einfachste Fettsäure, kommt in den Ameisen, den Haaren der Prozessionsraupe, den Brennesseln und Kiefernadeln vor. Ameisensäure entsteht bei geeigneter Oxydation des Methylalkohols. Sie bildet eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, die bei 100° siedet und beim Abkühlen zu glänzenden Blättchen erstarrt, die bei 8,6° schmelzen. Auf weicheren Hautstellen erzeugt sie Entzündungen und Blasen.

Essigsäure, $CH_3 . COOH$, ist wohl die älteste der bekannten Säuren. Im verdünnten Zustand ist sie im Essig enthalten. Sie leitet sich vom Äthylalkohol ab und entsteht bei der Oxydation von Alkohol und alkoholhaltigen Flüssigkeiten sowie bei der trockenen Destillation des Holzes.

Im reinen Zustand bildet die Essigsäure eine farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,055 mit stechend saurem Geruch und Geschmack. Bei 118^0 siedet sie und erstarrt bei 16,5^0 zu einer eisähnlichen Masse, weshalb sie im reinen Zustand auch als Eisessig bezeichnet wird. Mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Die essigsauren Salze oder Acetate (acidum aceticum = Essigsäure) sind meistens in Wasser leicht löslich und werden von stärkeren anorganischen Säuren zersetzt.

Die Essigsäure stellt man vorzugsweise aus dem rohen Holzessig her. Wie schon bei Methylalkohol angegeben, wird nach dem Neutralisieren mit Kalkhydrat etwa $^1/_{10}$ abdestilliert um den Holzgeist zu entfernen. Als Rückstand bleibt eine Lösung von essigsaurem Calcium, die von ausgeschiedenen teerigen, unangenehm riechenden Produkten durch Filtration getrennt wird. Nach dem Eindampfen der Lösung zur Trockene erhitzt man den Rückstand zur Zerstörung der Teerreste in flachen Pfannen an der Luft auf 230—250^0. Versetzt man den Rückstand mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure, so entstehen Calciumsulfat und freie Essigsäure, welche abdestilliert wird.

Der Essig ist verdünnte Essigsäure. Außerdem enthält er häufig noch Substanzen, die ihm einen bestimmten Geruch und Geschmack verleihen und die aus den Ausgangsmaterialien, wie Wein, Bier, aus denen er gewonnen wurde, stammen. Der Gehalt an Säure beträgt im gewöhnlichen Essig 2—5%, im Doppelessig oder Essigsprit 10—12%.

Dargestellt wird der Essig vorzugsweise durch Oxydation alkoholhaltiger Flüssigkeiten, wie Wein, Obstwein, Bier, verdünntem Branntwein, wonach man verschiedene Essigsorten unterscheidet. Es ist eine längst bekannte Tatsache, daß Bier oder Wein, der nicht zu alkoholreich ist, beim Stehen an der Luft sauer wird; dabei wird der Alkohol durch den Sauerstoff der Luft oxydiert. Hierzu ist aber die Mitwirkung niederer Organismen, einiger Spaltpilzarten oder der Essigbakterien nötig. Keime derselben befinden sich überall in der Luft. Gelangen diese in die genannten Flüssigkeiten, so entwickeln sie sich unter sonst geeigneten Bedingungen und bilden üppige Wucherungen, eine schleimige Pilzhaut, die sogenannte Essigmutter (Mycoderma aceti). Diese Essigbakterien bewirken die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure.

Die Flüssigkeit darf dabei nicht über 12 Volum-Prozente Alkohol enthalten, weil sonst die Essigbakterien geschwächt oder getötet

werden, ferner sind auch Nährstoffe derselben, besonders stickstoffhaltige Substanzen und Phosphate, nötig. Deshalb geht reiner verdünnter Weingeist beim Stehen an der Luft nicht in Essig über. Die günstigste Temperatur für die Essigbildung liegt bei 20—35°.

Heutzutage wendet man im großen das Schnellessigverfahren an. Die alkoholhaltige Flüssigkeit (das Essiggut) läßt man in Holzfässern (Essigbilder oder Essigständer)

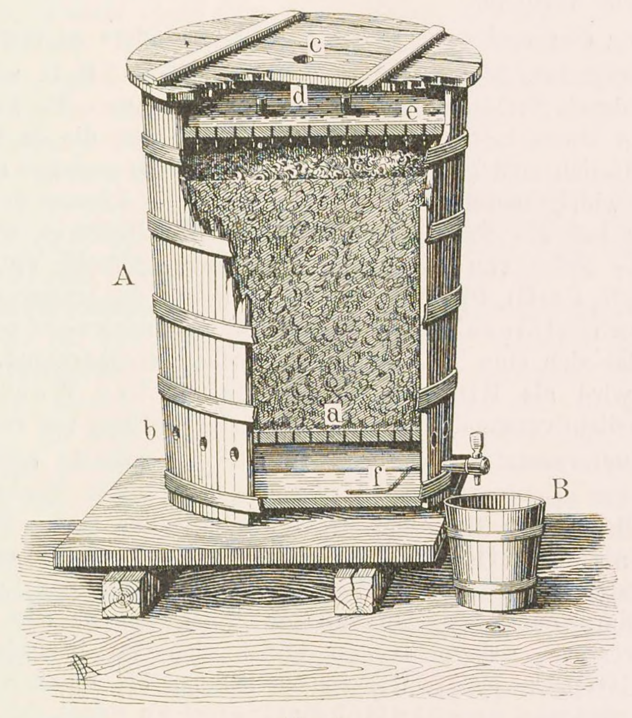


Fig. 32.

(s. Fig. 32) über Holzspäne tropfen, während von unten die Luft aufsteigt und den nötigen Sauerstoff liefert. Die Holzspäne werden mit fertigem Essig getränkt, um sie mit dem Essigpilz zu versehen. a und e sind durchlöcherte Böden, zwischen denen sich die Holzspäne befinden. Durch die kleineren Öffnungen des oberen Bodens sind kurze Bindfäden gezogen, an welchen die Flüssigkeit langsam herabrinnt. Außerdem befinden sich in weiteren Öffnungen Rohrstücke d, durch welche die Luft entweicht, b sind abwärts gerichtete Bohrungen, durch welche die

Luft eintritt. Auf den Boden e kommt die in Essig überzuführende Flüssigkeit. Ist beim einmaligen Durchgang durch den Essigständer die Oxydation noch nicht vollendet, so läßt man die unten angesammelte saure Flüssigkeit wiederholt hindurchtropfen.

Seltener wird Essig hergestellt, indem man aus Holzessig erhaltene, etwa 80prozentige Essigsäure (Essigessenz) entsprechend verdünnt.

Von den essigsauren Salzen sind besonders zu erwähnen:

Bleiacetat, Bleizucker, $(CH_3\,COO)_2\,Pb + 3\,H_2O$, wird erhalten durch Auflösen von Bleioxyd in Essigsäure. Es kristallisiert in wasserhellen prismatischen Kristallen, die in Wasser leicht löslich sind ($^{66}/_{100}$). Sein Geschmack ist anfangs süßlich, später widrig metallisch. Es ist giftig. Die Lösung des Bleiacetats hat die Fähigkeit noch Bleioxyd aufzulösen, wodurch basische Salze von verschiedener Zusammensetzung entstehen, z. B. $(CH_3\,COO)_2\,Pb \cdot 2\,PbO$. Die Auflösung des letzteren nennt man auch Bleiessig. Wird diese mit Brunnenwasser versetzt, so bildet sich eine Trübung von basischem Bleikarbonat. Bleiessig wird als Bleiwasser (Goulardsches Wasser) in der Medizin verwendet, außerdem zur Herstellung von Bleiweiß.

Kupferacetat, $(CH_3\,COO)_2\,Cu + H_2O$, entsteht beim Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure und bildet dunkelgrüne Kristalle, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Es wird auch als destillierter Grünspan bezeichnet und als Farbmaterial verwendet. Werden Kupferplatten der Luft und Essigsäure oder essigsäurehaltigen Flüssigkeiten, wie sauren Weintrestern, ausgesetzt, so bildet sich das basische Salz $(CH_3\,COO)_2\,Cu + Cu(OH)_2$ von hellgrüner bis bläulich-grüner Farbe, das man gewöhnlichen Grünspan nennt, der ebenso wie die vorige Verbindung giftig ist. Versetzt man eine heiße Lösung von essigsaurem Kupfer mit einer ebensolchen von Arsentrioxyd, so entsteht ein schön grün gefärbter Niederschlag eines Doppelsalzes von arsenig-essigsaurem Kupfer oder Schweinfurter Grün. Dasselbe ist sehr giftig, wird aber trotzdem noch als Farbmaterial verwendet.

Essigsäureäthylester (Essigäther), $CH_3\,COOC_2H_5$, wird erhalten, wenn man eine Mischung von 10 Tl. essigsauren Natriums und 6 Tl. Alkohols vorsichtig mit 15 Tl. konzentrierter Schwefelsäure versetzt und destilliert. Zur Entfernung des mit übergegangenen Alkohols wird das Destillat mit Wasser geschüttelt, dann mit Chlorcalcium entwässert und nochmals destilliert.

Der Essigsäureäthylester bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 74° siedet, sich schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol löst. Er besitzt einen angenehmen, erfrischenden Geruch.

Wendet man bei diesem Verfahren statt des Äthylalkohols Amylalkohol an, so erhält man den Essigsäure-Amylester, dessen alkoholische Lösung einen angenehmen, birnenähnlichen Geruch besitzt und welcher daher unter dem Namen Birnäther in der Parfümerie verwendet wird.

Buttersäure, C_3H_7COOH, kommt im freien Zustand im Schweiß und in geringer Menge als Glycerinester in der Butter vor. Sie besitzt einen sehr unangenehmen Geruch.

Valerian- oder **Baldriansäure,** C_4H_9COOH, ist in der Baldrian- und Angelikawurzel enthalten. Sie entsteht bei der Oxydation des Amylalkohols und besitzt gleichfalls einen äußerst unangenehmen Geruch.

Valeriansäure-Amylester, der in ähnlicher Weise wie der Essigsäure-Äthylester gewonnen wird, bildet den angenehm riechenden Äpfeläther.

Buttersäure- und Valeriansäure-Äthylester bilden den Ananasäther, der ebenfalls in der Parfümerie benützt wird. Man nennt diese Ester auch Fruchtäther oder Fruchtessenzen.

Palmitinsäure, $C_{15}H_{31}COOH$, bildet nadelförmige Kriställchen, die bei 62° schmelzen und in Wasser unlöslich sind.

Stearinsäure, $C_{17}H_{35}COOH$, stellt glänzende Blättchen oder eine blättrig kristallinische, weiße Masse dar. Sie schmilzt bei 69°. In Wasser ist sie unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich.

In den Lösungen der Hydroxyde und Karbonate der Alkalimetalle lösen sich Palmitin- und Stearinsäure auf. Die entstehenden Salze sind in Wasser und Alkohol löslich; die Salze der übrigen Metalle sind dagegen in Wasser unlöslich. Man nennt diese Salze, besonders die der Alkalimetalle, Seifen. Die Bleisalze werden Pflaster genannt.

Was im gewöhnlichen Leben als Stearin bezeichnet wird, ist ein Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure.

Cerotinsäure, $C_{25}H_{51}COOH$, kommt im freien Zustand in geringer Menge im Bienenwachs vor.

Ölsäure oder **Oleïnsäure,** $C_{17}H_{33}COOH$, steht, wie schon erwähnt, in naher Beziehung zur Stearinsäure, von der sie sich durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet und daher zu einer andern homologen Reihe gehört. Die Ölsäure bildet nadelförmige Kriställchen, die bei 14° schmelzen, bei gewöhnlicher Temperatur bildet sie ein farbloses Öl. Im reinen Zustand ist sie geruchlos, unlöslich in Wasser, aber löslich in Äther. Die flüssige Ölsäure nimmt an der Luft

Sauerstoff auf und verbreitet dann einen unangenehmen, ranzigen Geruch. Ihre Salze verhalten sich ähnlich wie die der Palmitin- und Stearinsäure, nur ist das ölsaure Blei zum Unterschied vom palmitin- und stearinsauren in Äther löslich.

Fette. Die Fette des Tier- und Pflanzenreichs sind hauptsächlich wechselnde Gemenge von den Glycerinestern, Glyceriden, der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure oder des

$C_3H_5(C_{15}H_{31}CO_2)_3$, Palmitins,
$C_3H_5(C_{17}H_{35}CO_2)_3$, Stearins und
$C_3H_5(C_{17}H_{33}CO_2)_3$, Oleïns.

Während Palmitin und Stearin bei gewöhnlicher Temperatur fest sind, ist das Oleïn flüssig, ölartig. In den festen Fetten bilden daher die beiden ersten Verbindungen die Hauptmenge, in den flüssigen oder fetten Ölen dagegen das Oleïn. In den verschiedenen Fetten kommen außerdem in geringerer Menge noch Glycerinester anderer Säuren vor.

Im frischen Zustand sind sie von neutraler Reaktion. Beim Liegen an der Luft nehmen sie, besonders wenn sie mit Eiweißstoffen vermengt sind, einen unangenehmen Geruch und Geschmack sowie saure Reaktion an; sie werden ranzig. Die Fette sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen, wie Benzin. Enthält das Wasser Stoffe, die ihm eine dickliche Beschaffenheit verleihen, wie Gummi, Eiweiß, und schüttelt man damit flüssige Fette zusammen, so bleiben sie in Form sehr kleiner Kügelchen darin verteilt, die Flüssigkeit nimmt ein milchiges Aussehen an oder es entsteht eine Emulsion. Die Fette können nicht unzersetzt destilliert werden. Auf höhere Temperatur unter Luftzutritt erhitzt, entzünden sie sich und verbrennen. Sie haben ein geringeres spezifisches Gewicht als 1, schwimmen daher auf dem Wasser. Werden sie mit stärkeren Basen, wie mit Alkali- oder Calciumhydroxyd, erhitzt, so tritt bei allen eine gleich verlaufende Zersetzung ein, wobei Glycerin und das betreffende fettsaure oder ölsaures Salz entstehen, z. B. bei Stearin:

$$\frac{C_3H_5\,(C_{17}H_{35}CO_2)_3 \quad (HO\,K)_3}{\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + \underset{\text{Stearinsaures Kalium Seife.}}{3\,C_{17}H_{35}CO_2K}}$$

Diese Verseifung kann auch durch Erhitzen mit Wasser über 100° bewirkt werden, wobei neben dem Glycerin freie

Säure entsteht. Eine ganz ähnliche Zersetzung erleiden die feinverteilten Fette bei gewöhnlicher Temperatur durch verschiedene stickstoffhaltige Substanzen (Enzyme), die in Pflanzensamen (Rizinussamen) vorkommen.

Trocknende Öle. Die sogenannten trocknenden Öle, wie Leinöl, Hanföl, Mohnöl, bestehen hauptsächlich aus dem Glycerinester der Leinölsäure oder Linolsäure, $C_{17}H_{31}COOH$, die noch zwei Wasserstoffatome weniger enthält als die Ölsäure. Diese Säure hat auch als Glycerinester die Fähigkeit, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden und allmählich zähe und fest zu werden. Darauf beruht auch das Erhärten des Leinöls, Hanföls etc. an der Luft.

Seifen. Die gewöhnlichen Seifen sind Gemische von palmitin-, stearin- und ölsaurem Kalium oder Natrium. Die Kaliumsalze sind weich, butterähnlich, und bilden die Schmierseifen, die Natriumsalze dagegen fest und heißen harte oder Kernseifen. Die ersteren trocknen an der Luft nicht ein, sondern ziehen, wenn sie von Wasser befreit sind, Feuchtigkeit an, letztere dagegen trocknen ein. In heißem Wasser sind sie viel leichter löslich als in kaltem. Eine heiße starke Seifenlösung erstarrt daher beim Erkalten gallertig. Auch in Alkohol sind sie löslich. Kommt eine Seifenlösung mit kalksalzhaltigem Wasser zusammen, so scheiden sich unlösliches fettsaures und ölsaures Calcium aus; daher wird durch hartes Wasser ein Teil der Seife unwirksam. Wird zu einer Seifenlösung eine größere Menge von Wasser gesetzt, so findet teilweise Zersetzung in freie Säure und freies Alkalihydroxyd, das schmutz- und fettlösend wirkt, statt. Auf diesem Verhalten beruht namentlich die reinigende Wirkung der Seifen. In starken Kochsalzlösungen sind die Seifen unlöslich. Wird eine heiße wässerige Natriumseifenlösung mit Kochsalz versetzt, so scheidet sich die Seife auf der Oberfläche ab und zwar um so wasserärmer, je mehr Kochsalz hinzugefügt wurde.

Als Fette verwendet man in der Seifensiederei Talg, Palmöl, Olivenöl, für Schmierseifen auch geringwertige Fette, wie Leinöl, Tran und auch Ölsäure, als Laugen Kaliumhydroxyd für Schmierseifen und Natriumhydroxyd für Kernseifen. Geht man von den freien, aus den Fetten hergestellten Säuren aus, so kann man direkt die billigeren Karbonate des Kaliums und Natriums zur Seifenbildung benützen. Neuerdings werden zu diesem Zwecke die Fette durch Behandlung mit einer wässerigen Lösung des Enzyms aus Rizinussamen bei Anwesenheit von wenig Essigsäure in Glycerin und in die freien Säuren gespalten.

Die Verseifung wird in großen schmiedeeisernen Kesseln vorgenommen, in welchen die Fette mit verdünnter Lauge unter fleißigem Umrühren gekocht

werden. Ist das Fett zersetzt, so erhält man eine gleichmäßige schleimige Masse, den Seifenleim.

Bei Herstellung von Schmierseifen läßt man den ganzen Kesselinhalt in Fässern erkalten bezw. erstarren. In der erhaltenen Seife ist daher alles nebenbei entstandene Glycerin enthalten. Verfährt man bei Herstellung von Natriumseifen ebenso, dann erhält man die sogenannten Leimseifen, die reich an Wasser sind und gleichfalls Glycerin enthalten. Soll Kernseife gewonnen werden, so versetzt man den Seifenleim in der Hitze mit Kochsalz, was man das Aussalzen nennt. Dabei scheidet sich auf der Salzlösung oder Unterlauge die Seife aus, das Glycerin geht in die Unterlauge über, welche durch einen Hahn abgelassen wird. Wird die abgeschiedene Seife mit etwas Wasser oder sehr verdünnter Lauge erhitzt, so löst sie sich wieder. Die heiße Lösung wird dann in Formen gegossen und liefert beim Erkalten Kernseife. Benützt man hierbei etwas größere Mengen von Wasser, so erhält man sogenannte geschliffene Seife.

Rührt man in die Seife vor dem Erstarren verschiedene unlösliche Farbstoffe ein, so erhält man Seifen mit marmorähnlichem Aussehen.

Die Toilettenseifen werden aus reineren Materialien, Olivenöl etc., hergestellt und mittels ätherischer Öle oder anderer Riechstoffe parfümiert.

Stearin. Das Stearin des Handels ist, wie schon erwähnt, ein Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure. Es wird gewonnen, indem Talg oder Palmöl mit Kalkmilch bei höherer Temperatur verseift wird, wobei eine unlösliche Kalkseife entsteht, während das Glycerin in Lösung bleibt und leicht getrennt werden kann. Die Kalkseife zersetzt man mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze, wodurch Gips und freie Fettsäuren sowie Ölsäure sich bilden, die auf der Flüssigkeit schwimmen. Nach gutem Auswaschen mit heißem Wasser werden sie nach dem Erstarren in starke Tücher eingeschlagen und gepreßt. Die flüssige Ölsäure wird so von der festen Palmitin- und Stearinsäure getrennt. Das Stearin wird namentlich zu Kerzen verwendet, die nebenbei erhaltene Ölsäure zu Seifen. Als weiteres Nebenprodukt erhält man Glycerin.

Säuren anderer Reihen.

Milchsäure. Tritt in einer Fettsäure an die Stelle eines Wasserstoffatoms im Alkoholradikal eine Hydroxylgruppe, so entsteht eine Hydroxysäure. Solche Säuren kommen häufig in der Natur vor. Besonders wichtig ist die Milchsäure, die sich von der Propionsäure ableitet:

$$\begin{array}{cc} CH_3 & CH_3 \\ | & | \\ CH_2 & CHOH \\ | & | \\ COOH & COOH \\ \text{Propionsäure} & \text{Milchsäure.} \end{array}$$

Sie kommt im Magensaft, in der Fleischflüssigkeit und in der sauren Milch vor. Unter bestimmten Bedingungen entsteht sie bei der Gärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten; auf diese Weise

bildet sie sich beim Sauerwerden der Milch, im Sauerkraut etc. Sie bildet meist einen farblosen, stark sauer schmeckenden Sirup, der äußerst leicht in Wasser löslich ist.

Wenn in einer Fettsäure an die Stelle eines Wasserstoffatoms im Alkoholradial eine Karboxylgruppe tritt, so entsteht eine zweibasische Karbonsäure. Die einfachste davon ist die Oxalsäure, die wir von der Ameisensäure abgeleitet denken können, wie es folgende Formeln andeuten:

$$\begin{array}{cc} H & COOH \\ | & | \\ COOH & COOH \\ \text{Ameisensäure} & \text{Oxalsäure.} \end{array}$$

Auch diese Säuren bilden eine homologe Reihe.

Oxalsäure, Kleesäure, $C_2O_4H_2$. Dieselbe können wir auch als eine Verbindung von zwei Karboxylgruppen auffassen. In Form von Salzen kommt sie verbreitet im Pflanzenreich vor, besonders im Sauerklee (oxalis acetosella), Sauerampfer und Rhabarber. Sie entsteht bei der Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure. Zu ihrer Darstellung werden Sägespäne mit einem Gemisch von Ätzkali und Ätznatron erhitzt. Aus der wässerigen Lösung kristallisiert sie in wasserhellen, prismatischen Kristallen, $C_2O_4H_2 + 2H_2O$. Sie ist luftbeständig, bei 100^0 verliert sie das Kristallwasser. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sie sich in etwa der zehnfachen Menge Wasser, bei höherer Temperatur ist sie viel leichter löslich. Beim stärkeren Erhitzen zerfällt sie in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Die gleichen Produkte liefert sie beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure. Sie schmeckt und reagiert stark sauer und ist stark giftig. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich.

Das saure oxalsaure Kalium (mit noch 1 Mol. Oxalsäure verbunden) wird als Kleesalz verwendet, um Tintenflecken aus Geweben zu entfernen.

Das **oxalsaure Calcium,** $C_2O_4Ca + H_2O$, ist in Wasser und Essigsäure unlöslich und wird daher erzeugt, um Calciumverbindungen einerseits oder Oxalsäure anderseits nachzuweisen.

Braunsteinsäure, $\begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$ ist im Bernstein enthalten und entsteht in geringer Menge bei der geistigen Gärung. Sie bildet farblose, monokline Prismen, die in Wasser leicht löslich sind.

Ähnlich wie sich die Milchsäure von der Propionsäure ableitet, so leiten sich von der Bernsteinsäure Äpfel- und Weinsäure ab.

Bernsteinsäure	Äpfelsäure	Weinsäure.
COOH	COOH	COOH
CH_2	CH_2	CHOH
CH_2	CHOH	CHOH
COOH	COOH	COOH

Äpfelsäure (Hydroxybernsteinsäure) kommt teils frei teils in Form von Salzen in den Äpfeln, Vogelbeeren, Johannis- und Stachelbeeren sowie in andern sauren Früchten vor. Sie bildet weiße, nadelförmige, an der Luft zerfließliche Kriställchen.

Weinsäure oder **Weinsteinsäure**, $C_4O_6H_6$ (Dihydroxybernsteinsäure). Sie kommt besonders als saures Kaliumsalz im Traubensafte vor. Beim Lagern des Weines scheidet sich dasselbe in Form von bräunlichen Krusten an den Faßwandungen ab und bildet den Weinstein. Es ist nämlich in alkoholhaltigen Flüssigkeiten schwerer löslich als in Wasser. Wird der rohe Weinstein in heißem Wasser gelöst und läßt man die filtrierte Lösung erkalten, so scheidet sich ein weißes Kristallpulver, der gereinigte Weinstein, aus. Fügt man zu einer Weinsteinlösung eine solche von Chlorcalcium und gelöschten Kalk, so scheidet sich unlösliches weinsaures Calcium ab, das, mit Schwefelsäure zersetzt, die Weinsäure liefert.

Dieselbe bildet wasserhelle monokline Säulen, welche an der Luft unveränderlich sind. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich. Die Kristalle sind wasserfrei. Ihr Geschmack ist stark und angenehm sauer. Man benützt sie zu Brausepulver, in der Färberei und zu verschiedenen Salzen.

Weinstein oder **saures weinsaures Kalium**, $C_4O_6H_4KH$, ist schwer löslich in kaltem Wasser und wird daher zum Nachweis des Kaliums und der Weinsäure benützt, außerdem zur Darstellung des reinen Kaliumkarbonats.

Brechweinstein, $KOOC.(CHOH)_2.COO(SbO)$, wird beim Kochen von Antimonoxyd mit Weinsteinlösung erhalten. Beim Erkalten der Lösung scheidet er sich in rhombischen Pyramiden mit $^1/_2$ Molekül Kristallwasser aus. In kleinen Gaben wirkt er brechenerregend, in größeren tödlich.

Zitronensäure, $C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$. Dieselbe ist eine dreibasische Hydroxysäure und kommt neben anderen Säuren in dem Saft der Zitronen, Johannis-, Stachel-, Heidelbeeren, als Calciumsalz in der Kuhmilch etc. vor. Sie bildet mit 1 Molekül Wasser säulenförmige, durchsichtige Kristalle, die sich leicht in Wasser lösen. Ihr Geschmack ist angenehm und stark sauer. Man verwendet sie zu Limonaden.

Kohlenhydrate.

Die hierher gehörigen natürlichen Verbindungen enthalten meistens sechs oder ein Vielfaches von sechs Atomen Kohlenstoff, außerdem Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnis, wie sie im Wasser vorkommen; man kann sie daher gleichsam als Hydrate des Kohlenstoffs betrachten. Einige Kohlenhydrate

enthalten bei sonst analoger Zusammensetzung fünf oder ein Vielfaches von fünf Atomen Kohlenstoff. Sie kommen sehr verbreitet im Pflanzenreich vor und dienen der jungen Pflanze als Nahrung. Auch für das Leben der Menschen und Tiere sind sie von größter Bedeutung, da die meisten Nahrungsmittel aus dem Pflanzenreich Kohlenhydrate in großer Menge enthalten. Nach Zusammensetzung und Verhalten können die wichtigeren in folgende drei Gruppen gebracht werden:

I. Gruppe des Traubenzuckers:	II. Gruppe des Rohrzuckers:	III. Gruppe der Cellulose:
$C_6H_{12}O_6$, Traubenzucker (od. Dextrose), Fruchtzucker (od. Lävulose).	$C_{12}H_{22}O_{11}$, Rohr- od. Rübenzucker (Saccharose), Malzzucker (od. Maltose), Milchzucker	$(C_6H_{10}O_5)_n$, Stärkemehl, Cellulose.

Die Größe des Moleküls der Glieder aus der dritten Gruppe ist nicht bekannt; für jedes Glied derselben hat n einen andern Wert. Unter bestimmten Bedingungen verbinden sie sich mit den Elementen des Wassers, wobei sie in einfachere Moleküle zerfallen und in Verbindungen der zweiten oder ersten Gruppe übergehen; ganz ähnlich gehen die Verbindungen der zweiten Gruppe in solche der ersten über. Wir können daher auch annehmen, daß ähnlich wie zwei Moleküle Äthylalkohol unter Austritt von einem Molekül Wasser sich zu Äther vereinigen, auch zwei Moleküle von Verbindungen der ersten Gruppe zu Verbindungen der zweiten zusammentreten und es sind daher die letzteren ätherartige Verbindungen der Glieder aus der ersten Gruppe. Entsprechend bilden sich wohl auch die Körper der dritten Gruppe.

I. Gruppe des Traubenzuckers.

Traubenzucker, Stärkezucker, Krümelzucker, Dextrose, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Er ist der Aldehyd eines sechswertigen Alkohols und besitzt die Konstitution $CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.C{\lt}^{O}_{H}$. Traubenzucker kommt neben Fruchtzucker in vielen süßen Früchten vor, wie in den Trauben, Feigen, Birnen, Äpfeln, Kirschen, Pflaumen etc., ferner im Bienenhonig (neben Fruchtzucker) und im Harn Zuckerkranker. Er wird in großen Mengen aus Stärkemehl hergestellt, indem man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure kocht, wobei es sich mit Wasser

verbindet und in Traubenzucker übergeht, wie bei Annahme des einfachsten Moleküls im folgenden veranschaulicht ist:

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6.$$

Die Schwefelsäure wird hierauf mit Calciumkarbonat hinweggenommen und das Filtrat von dem entstandenen Gips eingedampft. Je nach der Ausführung erhält man hierbei den Stärkezucker in Form eines dicken Sirups oder mit einem Molekül Kristallwasser körnig bis blätterig kristallinisch. Der Traubenzucker löst sich leicht in Wasser, süßt aber nur etwa halb so stark wie Rohrzucker. Beim Erhitzen auf 140° geht er unter Wasserverlust in Zuckercouleur über, die sich mit mehr oder weniger brauner Farbe in Wasser löst und zum Färben von Flüssigkeiten, wie Essig, Likören, benützt wird. Mit Hefe versetzt, geht er direkt in Gärung über. Man benützt ihn in der Lebkuchenbäckerei und als Sirup zu Limonaden.

Fruchtzucker (Lävulose) ist empirisch ebenso zusammengesetzt wie die vorige Zuckerart, besitzt aber eine andere Konstitution. Er ist nämlich ein Keton, das sich von dem oben erwähnten sechswertigen Alkohol ableitet. Fruchtzucker kommt neben dem Traubenzucker in süßen Früchten und im Honig vor. Er verhält sich ähnlich wie Traubenzucker.

II. Gruppe des Rohr- oder Rübenzuckers.

Rohr- oder **Rübenzucker (Saccharose),** $C_{12}H_{22}O_{11}$. Er ist ein ätherartiges Anhydrid von Trauben- und Fruchtzucker und kommt in verschiedenen Pflanzensäften vor, besonders in dem des Zuckerrohrs, der Zuckerrübe (bis zu 18%), des Zuckerahorns und der Birke.

Er kristallisiert in wasserklaren, monoklinen Säulen (Kandiszucker). Bei höherer Temperatur schmilzt er zu einer klebrigen Flüssigkeit, die beim raschen Abkühlen zu einer amorphen durchscheinenden Masse erstarrt (Gerstenzucker); auf etwa 200° erhitzt, zersetzt er sich unter Wasserabspaltung und Bildung von Karamel, das nicht mehr süß schmeckt, bei noch höherer Temperatur tritt völlige Zersetzung in verschiedene Produkte ein unter Hinterlassung einer porösen, glänzenden, sehr reinen Kohle. In Wasser ist es sehr leicht löslich, bei 20° lösen sich 3 Tl. Zucker in 1 Tl. Wasser, noch viel mehr löst sich in heißem Wasser. Die Lösung besitzt einen rein süßen Geschmack und kann im konzentrierten Zustand beliebig lange aufbewahrt werden. Solche konzentrierte Zuckerlösungen werden benützt,

um Früchte vor dem Verderben zu schützen oder sie zu konservieren. Verdünnte Zuckerlösungen gehen beim Stehen an der Luft oder beim Versetzen mit Hefe allmählich in Gärung über, wobei aber der Rohrzucker zunächst in Frucht- und Traubenzucker gespalten wird. Er ist daher nicht direkt gärfähig. Eine ähnliche Zersetzung des Rohrzuckers tritt ein, wenn er mit verdünnten Säuren, auch organischen, erhitzt wird. Unter Aufnahme von Wasser zerfällt er dann in ein Gemisch gleicher Moleküle Trauben- und Fruchtzucker.

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Fruchtzucker.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Man nennt dieses Gemisch Invertzucker.

Dargestellt wird der Zucker besonders aus dem Saft des Zuckerrohrs und der Zuckerrübe.

Zunächst erhält man daraus sogenannten Rohzucker, der dann durch weitere Reinigung in Konsumzucker oder Raffinade übergeführt wird. Der aus dem Zuckerrohr gewonnene wird auch als Kolonialzucker bezeichnet.

Zur Herstellung aus der Zuckerrübe (Runkelrübe) wird der auf verschiedene Weise gewonnene Saft mit etwas gelöschtem Kalk erhitzt, um die darin enthaltenen Säuren und die Eiweißsubstanzen auszufällen. Hierauf wird Kohlendioxyd eingeleitet und dadurch das überschüssige Calciumhydroxyd entfernt. Durch Filtrieren in Filterpressen werden die ausgeschiedenen Verbindungen von der Zuckerlösung getrennt und in letztere Schwefeldioxyd eingeleitet, um die Reste des Calciums zu entfernen und teilweise Entfärbung zu erzielen. Nach wiederholtem Filtrieren wird die Lösung (Dünnsaft) im luftverdünntem Raum zu Dicksaft eingedampft und nochmals filtriert, hierauf im Vakuum so weit eingedampft, daß sich schon in der Hitze ein Teil des Zuckers kristallinisch ausscheidet (Füllmasse), und in geeignete Gefäße gefüllt. Von der erkalteten und teilweise erstarrten Masse läßt man die Mutterlauge abtropfen und erhält daraus durch wiederholtes Eindampfen weitere Kristallisationen, bis zuletzt ein dicker brauner Sirup, die Melasse, übrig bleibt, welcher nicht mehr kristallisierbar ist, obwohl sich noch Zucker darin befindet. Derselbe wird entweder durch besondere Verfahren gewonnen oder der Gärung unterworfen und auf Weingeist verarbeitet (aus der Zuckerrohrmelasse gewinnt man so den Rum und Arrak).

Der, wie beschrieben, erhaltene Zucker bildet den Rohzucker, welcher in den Raffinerien gereinigt wird. Er wird in wenig Wasser gelöst, mit etwas Kalkmilch geklärt, nach dem Durchlaufen von Filterpressen durch Knochenkohle filtriert und im Vakuum zur Füllmasse eingedampft. Wird hierbei so viel Wasser verdunstet, daß sich der Zucker schon in der Hitze in kleinen Kriställchen ausscheidet, so erhält man beim Erkalten in geeigneten Formen Hutzucker, Plattenzucker etc., scheidet sich dagegen erst beim Erkalten der Zucker langsam ab, so erhält man größere Kristalle oder den Kandiszucker. In ähnlicher Weise wird der Zucker aus dem Zuckerrohr dargestellt.

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, kommt in der Milch der Säugetiere vor (Kuhmilch enthält 2—3%). Man gewinnt ihn in den Käsereien, indem man nach der Abscheidung des Fettes und Käsestoffes die erhaltene Flüssigkeit (Molken) zur Kristallisation eindampft. Er bildet weiße, harte, rhombische Kristalle. Milchzucker schmeckt weniger süß und löst sich in Wasser schwieriger ($^{16}/_{100}$) als Rohrzucker. Durch Einwirkung gewisser niederer Organismen geht er in Milchsäure über, worauf das Sauerwerden der Milch beruht.

Malzzucker (Maltose), $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, entsteht neben Dextrin bei der Einwirkung von Diastase auf Stärkemehl. Die Diastase ist eine stickstoffhaltige Substanz, die sich beim Keimen der Getreidearten, besonders der Gerste, aus den darin enthaltenen Eiweißstoffen bildet. Der Malzzucker ist eine weiße kristallinische Substanz, die sich dem Traubenzucker ähnlich verhält. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren geht sie in Traubenzucker über. Die gleiche Veränderung erleidet sie unter dem Einfluß der Hefe, der entstandene Traubenzucker unterliegt dann der Gärung.

III. Gruppe der Cellulose.

Stärkemehl, Stärke (Amylum), $(C_6H_{10}O_5)_n$, wird in den grünen Pflanzenzellen unter dem Einfluß des Lichtes aus Kohlendioxyd und Wasser gebildet und gehört zu den im Pflanzenreich am meisten verbreiteten Substanzen. Es findet sich in den Zellen in Form mikroskopisch kleiner Körnchen abgelagert. Besonders stärkemehlreich sind die Samen der Getreidearten und Hülsenfrüchte, die Knollen der Kartoffel und anderer Pflanzen, das Mark der Palmen und die Kastanien. Unter dem Mikroskop erscheint die Stärke als ovale oder rundliche Körnchen, welche aus konzentrisch übereinander liegenden Schichten bestehen. Fig. 33 zeigt Kartoffel-, Fig. 34 Weizenstärke.

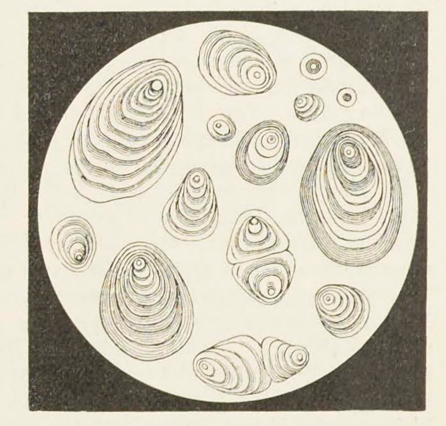


Fig. 33 (350fache Vergrößerung).

Das Stärkemehl bildet ein weißes, geruch- und geschmackloses, mehliges Pulver, das in kaltem Wasser unlöslich ist. Mit Wasser auf 50—70° erhitzt, quillt jedes Korn stark an und schließlich bildet sich eine schleimige Masse, der sogenannte Kleister; ein kleiner Teil der Stärke geht dabei in Lösung. Jodlösung färbt das Stärkemehl wie den Stärkekleister intensiv blau, beim Erwärmen verschwindet die Färbung, kehrt aber beim Erkalten wieder zurück (sehr empfindliche Reaktion auf Stärke oder Jod). Wird Stärkemehl für sich auf 160—200° erhitzt, so geht es in Dextrin über. Beim Kochen mit verdünnten Säuren verbindet es sich mit Wasser und geht zunächst in Dextrin und schließlich in Traubenzucker über (s. bei diesem). Eine ähnliche Veränderung erleidet das Stärkemehl durch die Diastase, die besonders im Malz enthalten ist.

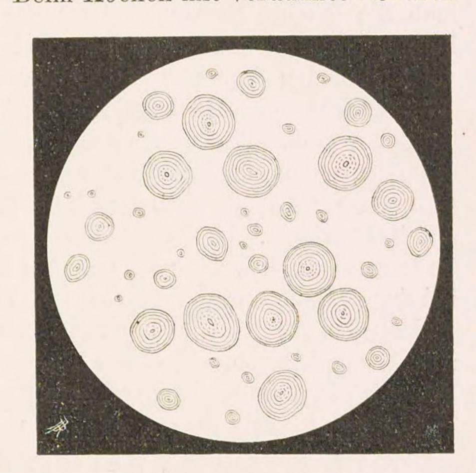


Fig. 34 (200 fache Vergrößerung).

Bei der Einwirkung der Diastase in wässeriger Lösung auf das Stärkemehl bei 60—70° entstehen Malzzucker und Dextrin, welches bei längerer Einwirkung gleichfalls in Malzzucker oder vielmehr in ein Gemisch von letzterem mit Traubenzucker verwandelt wird. Ähnlich wird es durch den Speichel und Magensaft verändert.

Im großen wird das Stärkemehl besonders aus Kartoffeln, Weizen und Reis dargestellt.

Die gewaschenen Kartoffeln werden durch besondere Vorrichtungen zu Brei zerrieben, um die Zellen zu zerreißen. Der erhaltene Brei wird auf Sieben mit Hilfe von Bürsten und auffließendem Wasser ausgewaschen. Das Stärkemehl geht als milchige Flüssigkeit durch die Maschen des Siebes, während die Zellwände zurückbleiben. In Bottichen läßt man die milchige Flüssigkeit stehen, wodurch sich das Stärkemehl bald in dichter Schicht zu Boden setzt. Die darüber stehende Flüssigkeit läßt man abfließen und rührt das Stärkemehl mit neuen Wassermengen an um es von beigemengten Salzen zu befreien. Nach wiederholtem Absetzen wird dann das Stärkemehl getrocknet.

Schwieriger ist seine Darstellung aus Weizen, weil es in demselben mit einer größeren Quantität von stickstoffhaltigen Substanzen, mit dem sogenannten Kleber, vermengt ist. Weizenmehl wird mit Wasser zu einem steifen Teig

angemacht und dieser auf Sieben unter Wasserzufluß geknetet, wobei das Stärkemehl als milchige Flüssigkeit ausgewaschen und weiter wie oben behandelt wird. Der Kleber bleibt als zusammenhängende Masse zurück.

Das Stärkemehl bildet ein wichtiges Nahrungsmittel; außerdem dient es zum Stärken der Wäsche, zum Appretieren der Gewebe, zum Verdicken von Farben in der Zeugdruckerei, als Kleister zum Kleben, zu feinen Backwaren, zur Darstellung von Dextrin und Traubenzucker.

Sago. Aus dem Marke der Sagopalme gewinnt man gleichfalls Stärkemehl, aus dem der echte Sago hergestellt wird, indem man die feuchte Stärke durch Siebe treibt und die Körner auf heißen Metallplatten trocknet. Ein großer Teil des im Handel vorkommenden Sagos wird aus Kartoffelstärke gewonnen.

Dextrin oder **Stärkegummi**, $(C_6H_{10}O_5)_n + H_2O$, von ganz ähnlicher prozentischer Zusammensetzung wie die Stärke, wird erhalten, wenn man diese für sich auf etwa 160—200° oder nach dem Befeuchten mit ganz verdünnter Salpetersäure (2prozentiger) auf 100° erhitzt. Im ersteren Falle erhält man es von bräunlicher, im letzteren von weißer Farbe. Als Zwischenprodukt entsteht es bei der Behandlung der Stärke mit verdünnten Säuren und neben Maltose bei der Einwirkung von Diastase. In Wasser löst es sich zu einer dicklichen, klebenden Flüssigkeit, in Alkohol ist es unlöslich. Es dient als Klebemittel zum Ersatz des arabischen Gummis.

Gummi. Mit diesem Namen bezeichnet man verschiedene amorphe Kohlenhydrate, teils nach der Formel $(C_6H_{10}O_5)_m$ teils nach $(C_5H_8O_4)_n$ zusammengesetzt. In kaltem Wasser lösen sie sich zu stark klebenden Flüssigkeiten auf. Besonders wichtig ist das arabische Gummi, das durchscheinende, glasähnliche, farblose oder gelblich gefärbte größere oder kleinere Körner bildet. Es ist der getrocknete Saft, der aus verschiedenen Akazienarten ausfließt. Man benützt es als Klebemittel und zum Appretieren.

Cellulose, Pflanzenfaser, $(C_6H_{10}O_5)_x$, bildet die Wandungen der Pflanzenzellen. Besonders reichlich, aber vermengt mit andern Stoffen, kommt sie daher in allen Pflanzen mit verdickten Zellwandungen oder in den verholzten Pflanzenteilen vor. Am reinsten ist sie im Mark einiger Pflanzen, in der Baumwoll- und Leinenfaser enthalten.

Um reine Cellulose darzustellen, wendet man Holundermark oder Baumwolle an und behandelt diese nacheinander mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Säuren, Alkalihydroxyden, Äther, wodurch die Beimengungen entfernt werden.

Die Cellulose bildet eine weiße, amorphe Masse, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Nur in einer Auflösung von Kupferhydroxyd in Ammoniak (Schweitzers Reagens) löst sie sich auf. Aus dieser Lösung wird sie durch Ansäuren wieder ausgefällt und hat dann die organisierte Form, die sie vorher besaß, verloren. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie unter Aufnahme der Wasserbestandteile allmählich in Traubenzucker über; durch Schmelzen mit Ätzkali wird sie in Oxalsäure verwandelt.

Pergamentpapier. Zieht man ungeleimtes Papier, das aus ziemlich reiner Cellulose besteht, durch ein kaltes Gemisch von 8 Tl. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser, so wird die Cellulose in eigentümlicher Weise verändert, sie quillt auf, ohne daß sie von der Schwefelsäure etwas aufnimmt, und das Papier geht in Pergamentpapier über, das sich durch Festigkeit und Dauerhaftigkeit auszeichnet. Dasselbe muß mit Wasser und schließlich mit verdünntem Ammoniak gut ausgewaschen werden. Es wird als Verpackungsmaterial, zu wichtigen Akten, Plänen etc. verwendet.

Cellulosenitrat, (fälschlich **Nitrocellulose**), **Schießbaumwolle** oder **Pyroxylin.** Ähnlich wie aus dem Glycerin werden aus der Cellulose durch ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure je nach Konzentration verschieden zusammengesetzte Salpetersäureester oder sogenannte Nitrocellulose gebildet.

Die Schießbaumwolle oder das Pyroxylin hat bei Annahme des einfachsten Moleküls die Formel $C_6H_7O_2(NO_3)_3$. Sie wird erhalten, wenn man entfettete Baumwolle etwa 15 Minuten in ein Gemisch von 1 Tl. konzentrierter Salpeter- und 2 Tl. Schwefelsäure legt und hierauf mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser gut auswäscht. Ihre Form bleibt dabei unverändert. Entzündet, verbrennt sie plötzlich unter Bildung einer großen Menge von Gasen. Auch durch kräftigen Schlag wird sie zur Explosion gebracht. Sie wirkt kräftiger wie Schießpulver und dient als Ersatz desselben.

Bei Einwirkung eines verdünnteren Säuregemisches entsteht die gleichfalls rasch verbrennende, aber weniger explosive **Kollodiumwolle,** $C_6H_8O_3(NO_3)_2$, welche zum Unterschied von der Schießbaumwolle in einer Mischung gleicher Raumteile Äther und Alkohol zu einer dicklichen Flüssigkeit, dem Kollodium, löslich ist. Wird dieses in dünner Schicht ausgebreitet, so verdunstet das Lösungsmittel rasch und es entsteht eine zusammenhängende, zähe, durchsichtige Haut. Kollodium findet in der

Photographie und Wundbehandlung, ferner zur Herstellung künstlicher Seide Anwendung. Für letzteren Zweck benützt man auch die Auflösung von Cellulose in Schweitzers Reagens. Die aus Kollodiumwolle hergestellten Seidenfäden behandelt man mit einer Lösung von Natriumhydrosulfid und nimmt dadurch den Salpetersäurerest heraus.

Celluloid ist ein inniges Gemenge von Kollodiumwolle und Kampfer, das beim Erhitzen plastisch wird, durchsichtig ist und sich leicht färben läßt. Es dient als Ersatz für Elfenbein, Bernstein, Schildpatt, Leinen, zu Films etc. Schießbaum- und Kollodiumwolle wird ferner benützt zur Herstellung des rauchlosen oder rauchschwachen Pulvers.

Gärung und Gärungsgewerbe.

Unter Gärung im allgemeinen versteht man die Zersetzung von organischen (und anorganischen) Substanzen durch niedere Organismen bei Gegenwart von Wasser, wie die Zersetzung des Zuckers durch Hefe. Als niedere Organismen kommen besonders teils Sproß- (Hefe) teils Spaltpilze (Bakterien) in Betracht. Man bezeichnet sie auch als Gärungserreger oder als Fermente. Je nach der Art des Ferments können aus ein und derselben Substanz bei der Gärung verschiedene Produkte entstehen, so entsteht aus dem Zucker je nach der Pilzart Alkohol (durch Hefe), oder Milchsäure (durch den Milchsäurebacillus) oder Buttersäure (durch den Buttersäurebacillus) etc. Auch die Fäulnis ist eine Art Gärung sowie die Essigbildung durch die Essigbakterien (Essiggärung). Die wichtigste von allen Gärungsarten ist die geistige Gärung (s. Äthylalkohol). Versetzt man in dem Glasgefäß A (Fig. 35), das mit dem Gasleitungsrohr B verbunden ist, etwa 20prozentige Stärkezuckerlösung mit etwas Hefe (Preßhefe), so beginnt bald eine Gasentwicklung, indem Kohlensäureanhydrid entweicht, welches man in dem Zylinder C auffangen und mit Kalkwasser nachweisen kann. Ist aller Zucker

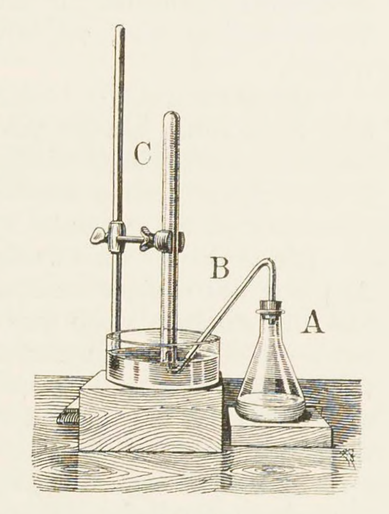


Fig. 35.

zersetzt, so hört die Gasentwicklung auf. Statt der Zuckerlösung befindet sich jetzt in dem Gefäß A eine weingeisthaltige Flüssigkeit, vermengt mit Hefe. (Beim Erhitzen entweicht daraus zunächst Alkohol, der an seiner Brennbarkeit erkannt werden kann.) Außer den Hauptprodukten, Weingeist und Kohlendioxyd, bilden sich bei der geistigen Gärung in geringer Menge homologe Alkohole, Glycerin und Bernsteinsäure.

Die Hefe erscheint unter dem Mikroskop als einzelne, kugelige oder eiförmige Zellen (Fig. 36), die sich durch Sprossung rasch vermehren und außerdem auch Sporen bilden. Bei der Gärung vermehrt sich die Hefe bedeutend, wozu sie Nährstoffe, wie Zucker, Eiweißstoffe, Kalium- und Phosphorsäureverbindungen braucht. Die Zersetzung des Zuckers erfolgt nicht durch die Ernährung der Hefe. Bei 70° wird die Hefe getötet;

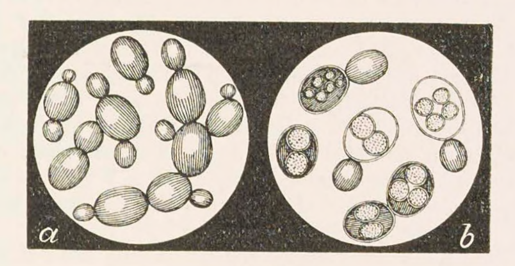


Fig. 36.
a Sprossende, b Sporen bildende Zellen der Bierhefe (Saccharomyces cerevisiae).

über 50° verliert sie die Gärfähigkeit. Die geeignetste Temperatur für die geistige Gärung liegt bei 3—35°. In Flüssigkeiten, welche über 15 Volum-Prozente Alkohol enthalten, wird die Gärfähigkeit aufgehoben, auch soll der Zuckergehalt nicht über 25% steigen. In der lebenden Hefezelle bildet sich eine eiweißähnliche, in Wasser lösliche Substanz, Zymase genannt, ein Enzym, welches die geistige Gärung des Zuckers veranlaßt. Trauben- und Fruchtzucker werden durch Hefe direkt vergoren, während die andern Zuckerarten durch gewisse Enzyme, die sich gleichfalls in der Hefezelle bilden, zunächst in diese beiden oder ähnliche Zuckerarten übergeführt werden.

Zuckerhaltige Flüssigkeiten, die außerdem die für die Hefe nötigen Nährsubstanzen enthalten, können ohne direkten Hefezusatz in Gärung geraten (Selbstgärung). In der Luft befinden sich nämlich Hefesporen, welche, wenn sie in die Flüssigkeit gelangen, sich zu Hefezellen entwickeln. Läßt man solche

sporenhaltige Luft nur durch Wattefilter zu der gekochten (daher keine keimfähigen Sporen mehr enthaltenden) Flüssigkeit gelangen, wodurch die Sporen zurückgehalten werden, so tritt keine Gärung ein.

Auf der geistigen Gärung beruhen die Gärungsgewerbe, nämlich: Weinbereitung, Bierbrauerei und Spiritusfabrikation.

Auch die Bäckerei könnte hierher gerechnet werden.

Weinbereitung. Unter Wein im allgemeinen versteht man ein aus zuckerhaltigen Fruchtsäften durch Gärung hergestelltes alkoholisches Getränk (Äpfel-, Johannisbeer-, Stachelbeerwein etc.). Mit der Bezeichnung Wein kurzweg belegt man immer das aus Traubensaft gewonnene Getränk.

Die reifen Trauben werden ausgepreßt (gekeltert) und der erhaltene Saft (Most) in Kufen oder Fässern der Gärung, meistens einer Selbstgärung, unterworfen. Nach 2—5 Wochen ist dieselbe beendet, und der Jungwein macht dann in lose verspundeten Fässern eine Nachgärung durch. Während derselben scheidet sich der Weinstein wegen des zunehmenden Alkoholgehaltes und Hefe ab. Ist die Nachgärung beendigt, so wird der Wein auf größere Lagerfässer abgezogen und mit verschlossenem Spund in kühlen Kellern gelagert. Hierbei gehen verschiedene Veränderungen vor sich, es bilden sich geringe Mengen zusammengesetzter Äther, die dem Wein den eigentümlichen Geruch und Geschmack, die Blume oder das Bukett verleihen. Schließlich wird der reife Wein auf Flaschen abgezogen.

Werden die Hülsen der Trauben vor der Gärung von dem Safte getrennt, so erhält man sowohl aus den farblosen als auch aus den blauen Trauben weißen Wein; roter Wein wird dagegen erhalten, wenn man einen Teil der Hülsen (Trester) der blauen Trauben während der Hauptgärung im Moste läßt. Erst durch den entstandenen Alkohol wird der Farbstoff derselben gelöst. Der fertige Wein enthält Alkohol, verschiedene Salze, besonders Weinstein, unvergorenen Zucker, Ester, Glycerin, Farb-, Gerb- und Eiweißstoffe.

Der Alkoholgehalt hängt von dem Zuckergehalt der Trauben ab. Da diese in einem nassen und kalten Sommer zuckerärmer und säurereicher sind als in einem guten Jahrgang, so versetzt man manchmal den Most mit Wasser und reinem Rohr- oder Invertzucker, bis er die Zusammensetzung wie in einem normalen Jahrgang erhält, was man als Gallisieren bezeichnet.

Schaumweine (Champagner). Zur Herstellung derselben wird Wein vor vollendeter Gärung mit reinem Rohrzucker versetzt, in Flaschen gefüllt, gut verkorkt der Nachgärung überlassen. Das sich hierbei entwickelnde Kohlendioxyd löst sich in dem Wein auf und bewirkt beim Öffnen der Flasche das Schäumen.

Bierbrauerei. Das Bier ist ein noch langsam gärendes, geistiges Getränk, welches man aus gekeimter Gerste (Malz) und Wasser unter Hopfenzusatz gewinnt. Während bei der Weinbereitung der nötige Zucker schon fertig gebildet im Traubensaft enthalten ist, muß in der Bierbrauerei der Zucker erst aus dem Stärkemehl der Gerste mittels Diastase erzeugt werden.

Die Bierbrauerei zerfällt in folgende Abschnitte:

1. Das Malzen, wozu in der Regel Gerste dient. Hierbei wird aus den Eiweißstoffen des Gerstekorns, dem Kleber, die Diastase erzeugt, die zur Bildung des Malzzuckers nötig ist. Das Malzen besteht in einem unterbrochenen Keimprozeß. Die Gerste wird durch das Einweichen mit der nötigen Menge von Feuchtigkeit versehen und auf der Malztenne in Schichten ausgebreitet. Alsbald beginnt die Keimung, wobei die Diastase neben wenig Zucker (Maltose und Rohrzucker) entsteht. Hat der Keim eine gewisse Länge erreicht, so wird der Prozeß durch Trocknen des Malzes auf dem luftigen Trockenboden oder mittels warmer Luft auf der Darre unterbrochen (Darrmalz). Hierauf werden die Keime entfernt und das Malz gebrochen oder geschroten.

2. Das Maischen. Bei diesem Prozeß wird das Stärkemehl unter dem Einfluß der Diastase in Malzzucker und Dextrin verwandelt. Das zerkleinerte Malz wird in großen Bottichen (Maischbottichen) mit heißem Wasser behandelt (gemaischt). Der entstandene Zucker und das Dextrin lösen sich in dem Wasser auf, während die Hülsen des Malzes (die Treber) ungelöst bleiben. Nach Vollendung der Verzuckerung bildet die klare süße Flüssigkeit die Würze.

3. Das Kochen und Kühlen der Würze. Die erhaltene Würze wird zunächst für sich und dann mit Hopfen in der Braupfanne gekocht; dadurch wird sie konzentriert, gelöste Eiweißstoffe gerinnen und scheiden sich ab und angenehm riechende und schmeckende Hopfenbestandteile lösen sich auf.

Die gekochte Würze wird auf großen flachen Metallbehältern (Kühlschiffen) rasch abgekühlt, was heutzutage meistens durch Eis beschleunigt und vollendet wird. Häufig kühlt man die Würze auf dem Kühlschiff nur bis auf etwa 50°, dann möglichst rasch in eigenen Kühlapparaten auf 3—5° ab. Anfänglich wird hierzu kaltes Brunnenwasser, schließlich Wasser, das auf 1° abgekühlt ist, benützt.

4. Gärung und Lagerung. Die gekühlte Würze wird in den Gärbottichen, die sich in dem kühlen Gärkeller befinden, mit Hefe in Gärung versetzt. Ist die Hauptgärung beendigt, so wird das junge Bier auf große Fässer (Lagerfässer) gefüllt und macht bei offenem Spund und niedriger Temperatur eine langsame Nachgärung durch, wobei das entstandene Kohlendioxyd entweicht. Ist auch diese Nachgärung beendigt, so ist das Bier zum Verbrauche geeignet. In demselben findet beständig noch eine äußerst langsame Gärung statt. Einige Tage vor dem Abfüllen auf die kleineren Versandfässer pflegt man die Spundöffnung dicht zu verschließen, damit das sich entwickelnde Kohlenoxyd in dem Bier gelöst werde und das Schäumen beim Ausschänken verursache.

Das Bier enthält 3—5 Volum-Prozente Alkohol, außerdem unvergorenen Zucker, ferner Dextrin, verschiedene Salze, Hopfenbestandteile, Kohlensäureanhydrid und sehr geringe Mengen von Eiweißstoffen. Die unwesentliche mehr oder weniger braune Farbe wird durch das Farbmalz erzeugt. Ein geringer Teil des Malzes wird ähnlich wie Kaffee gebrannt, wodurch das Stärkemehl in braun gefärbte, in Wasser mit brauner Farbe lösliche Verbindungen übergeführt wird. Man unterscheidet Winter- oder Schänk- und Sommer- oder Lagerbier. Ersteres wird nach kürzerer Lagerung getrunken und ist alkoholschwächer und weniger gehopft als letzteres.

Weißbier wird aus Weizen bereitet.

Spiritusfabrikation und **Branntweinbrennerei.** In diesen Gewerben wird entweder Weingeist oder Branntwein erhalten. Unter letzterem versteht man Getränke, die durch Destillation gegorener Flüssigkeiten gewonnen werden. Man benützt dazu entweder minderwertige Weine oder vergorene zuckerhaltige Flüssigkeiten, die man aus Malz und Getreidearten, oder Kartoffeln, oder Reis erhalten hat; auch werden rohrzuckerhaltige Flüssigkeiten (Melasse) angewendet. Je nach den benützten Rohmaterialien unterscheidet man: Kornbranntwein, Kartoffelbranntwein, Arrak (China). Franzbranntwein oder Kognak wird durch Destillation von Wein, Rum durch Vergären der Zuckerrohrmelasse und Destillation der vergorenen Flüssigkeit (Jamaica) erhalten. Nimmt man die Vergärung der Zuckerrohrmelasse mittels eines auf gekochtem Reis gezüchteten Hefepilzes vor, so erhält man bei der Destillation der vergorenen Flüssigkeit Arrak (Java).

Zur Herstellung von Weingeist oder Branntwein maischt man geschrotenes Getreide oder gekochte und zerquetschte Kartoffeln mit Gerstenmalz bei etwa 70°. Die erhaltene Maische wird dann gekühlt, hierauf in Bottichen mit Hefe in Gärung versetzt, wobei eine höhere Temperatur als in der Bierbrauerei eingehalten wird. Deshalb verläuft dieselbe viel vollständiger und ist in kurzer Zeit, in 3—4 Tagen, vollendet. Die dabei erhaltene Flüssigkeit wird weingare Maische genannt. Daraus gewinnt man durch Destillation entweder Branntwein oder Weingeist. Der Destillationsrückstand heißt Schlempe und dient als Viehfutter.

In der **Bäckerei** wird der im Mehl in geringer Menge von Natur aus enthaltene Zucker mittels Hefe oder Sauerteigs in Gärung versetzt. Das hierbei entstehende Kohlendioxyd lockert den Teig auf, wodurch die Backware leichter verdaulich wird.

II. Verbindungen der aromatischen Reihe. (Benzolabkömmlinge.)

Allgemeines über die Zusammensetzung der aromatischen Verbindungen und Isomerien. Die aromatischen Verbindungen enthalten wenigstens sechs Atome Kohlenstoff und leiten sich von dem Benzol, C_6H_6, ab. Häufig sind sie durch einen charakteristischen Geruch (Aroma) ausgezeichnet, daher auch die Benennung aromatisch.

Das Benzol unterscheidet sich von den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe namentlich dadurch, daß es reicher an Kohlenstoff und ärmer an Wasserstoff ist. Deshalb müssen die Kohlenstoff-

atome durch mehrere Valenzen miteinander verbunden sein. Das *Benzol* entsteht, wenn *Acetylen* durch ein schwach glühendes Rohr geleitet wird; es treten dann drei Acetylenmoleküle zusammen, wie es folgendes Schema veranschaulicht:

```
      H                    H
      C                    C
    ///                  //  \
  HC     CH            HC     CH
         |||     =      |     ||
  HC     CH            HC     CH
    \\\                  \\  /
      C                    C
      H                    H
```

Es wird also in jedem Acetylenmolekül je eine Bindungseinheit gelöst, und durch die freigewordenen Valenzen verbinden sich je zwei Moleküle miteinander. Im Benzolmolekül sind daher die Kohlenstoffatome ringförmig und abwechselnd mit je einer und zwei Valenzen verbunden (*Benzolring* oder *Benzolkern*); außerdem befindet sich noch an jedem Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom. Zeichnet sich das Benzol auch durch eine große Beständigkeit aus und sind die Wasserstoffatome fester gebunden wie in den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, so können dieselben doch durch andere Atome oder Radikale ersetzt werden. Auf diese Weise leiten sich die aromatischen Verbindungen ganz ähnlich von dem Benzol ab wie die bisher aufgeführten Verbindungen von den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, wie es folgende Formeln veranschaulichen:

```
     H               H               H               H
     C               C               C               C
   //  \           //  \           //  \           //  \
 HC     CH       HC     CH       HC     CH       HC     CH
  |     ||        |     ||        |     ||        |     ||
 HC     CH       HC     CH       HC     CH       HC     CH
   \\  /           \\  /           \\  /           \\  /
     C               C               C               C
     |               |               |               |
    CH3              OH            COOH             NO2
```

Methylbenzol oder Toluol, Hydroxybenzol oder Phenol, Karbonsäure des Benzols oder Benzoesäure, Nitrobenzol.

Hierbei ist es bei Vertretung eines Wasserstoffatoms gleichgültig, welches ersetzt wird; es entsteht jedesmal dieselbe Verbindung. Anders ist es dagegen, wenn zwei oder mehrere Wasserstoffatome substituiert werden, dann bilden sich je nach der gegenseitigen Stellung der ersetzten Wasserstoffatome ver-

schiedene Verbindungen. Werden beispielsweise zwei Wasserstoffatome durch die Methylgruppe ersetzt, so können folgende drei isomere Verbindungen entstehen:

```
      CH3                  CH3                  CH3
      |                    |                    |
      C                    C                    C
   //   \               //   \               //   \
 HC      C—CH3        HC      CH           HC      CH
 |       ||           |       ||           |       ||
 HC      CH           HC      C—CH3        HC      CH
   \\   /               \\   /               \\   /
      C                    C                    C
      H                    H                    |
                                                CH3
      I                    II                   III
```

In der ersten Verbindung sind zwei benachbarte oder in der 1, 2 *Stellung* befindliche Wasserstoffatome, in der zweiten solche der 1, 3 *Stellung* und in der dritten solche der 1, 4 *Stellung* durch Methylgruppen ersetzt. Die drei Verbindungen zeigen verschiedene Eigenschaften, die durch die verschiedene Stellung der Methylgruppen zueinander bedingt sind. Während sie in der ersten Verbindung benachbart sind, werden sie in der zweiten durch eine, in der dritten durch zwei CH-Gruppen voneinander getrennt. Andere Möglichkeiten sind nicht mehr denkbar. Die 1, 2 Verbindungen bezeichnet man auch als *Ortho-*, die 1, 3 als *Meta-* und die 1, 4 als *Paraverbindungen*. Wir haben daher in obigem Beispiel *Ortho-*, *Meta-* und *Paradimethylbenzol*. Ähnliche Verhältnisse kommen zur Geltung, wenn drei und mehrere Wasserstoffatome ersetzt werden, daher gibt es eine große Zahl von Benzolverbindungen.

Der Benzolring hat auch noch die Eigentümlichkeit, daß zwei oder drei Ringe zusammentreten können, wobei je zwei derselben zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben, wie dies beim *Naphthalin* und *Anthracen* der Fall ist:

```
     H     H                    H     H     H
     C     C                    C     C     C
 HC//  \C/  \\CH            HC//  \C/ | \C/  \\CH
 |      ||     |            |      || |  ||     |
 HC\\  /C\  //CH            HC\\  /C\ | /C\  //CH
     C     C                    C     C     C
     H     H                    H     H     H
    Naphthalin                     Anthracen.
```

Beim Anthracen ist allerdings im mittleren Benzolkern auch eine kleine Veränderung der Bindungsweise der Kohlenstoffatome

eingetreten; man könnte es auch als zwei Benzolkerne auffassen, welche durch die Gruppe C_2H_2 zusammengehalten werden. Ganz ähnlich wie von dem Benzol, leiten sich vom Naphthalin und Anthracen verschiedene aromatische Verbindungen ab.

Kohlenwasserstoffe.

Wie eben auseinandergesetzt, liegt den Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe das Benzol zu Grunde. Treten in demselben an die Stelle der Wasserstoffatome Kohlenwasserstoffreste, wie CH_3, C_2H_5 etc., so entstehen seine eigentlichen Homologen:

C_6H_6	$C_6H_5 . CH_3$	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_3(CH_3)_3$ etc.
Benzol,	Methylbenzol oder Toluol,	Dimethylbenzol oder Xylol,	Trimethylbenzol oder Cumol.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe entstehen neben vielen andern Verbindungen vorzugsweise bei der trockenen Destillation der Steinkohlen und sammeln sich in dem Teer an, woraus sie gewonnen werden. (Im Gegensatz hierzu bilden sich bei der trockenen Destillation von Braunkohlen namentlich Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.)

Benzol, C_6H_6, ist eine stark riechende, farblose Flüssigkeit, die bei 80° siedet und bei niederer Temperatur (5°) kristallinisch erstarrt. Sein spezifisches Gewicht ist 0,89. In Wasser ist es unlöslich. Es löst Fette und Harze auf, ist leicht entzündlich und verbrennt mit hell leuchtender, stark rußender Flamme.

Toluol, $C_6H_5 . CH_3$, ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit, die bei 110° siedet.

Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$. Von demselben gibt es drei Isomere, die in ihren Eigenschaften verschieden sind; alle drei sind farblose Flüssigkeiten.

Diese Kohlenwasserstoffe dienen zur Herstellung einer großen Reihe von Verbindungen, besonders auch künstlicher Farbstoffe.

Naphthalin, $C_{10}H_8$. Es bildet weiße Kristallblättchen von eigentümlichem Geruch. In Wasser ist es unlöslich, löst sich aber in Alkohol und Äther sowie in Benzol. Bei 79° schmilzt es und siedet bei 218°, sublimiert aber schon bei niedriger Temperatur. Es dient zur Herstellung einer großen Zahl von Verbindungen, besonders künstlicher Farbstoffe, und wird außerdem gegen Motten verwendet.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$, bildet farblose blätterige Kriställchen, die bei 213° schmelzen und über 360° sieden. Man benützt es zu verschiedenen Anthracenverbindungen, besonders zur Her-

stellung eines der schönsten und beständigsten roten Farbstoffe, des Alizarins.

Verarbeitung des Steinkohlenteers. Wie schon öfter hervorgehoben, besteht derselbe aus einem Gemenge sehr verschiedener Verbindungen. Bei seiner Verarbeitung wird er zunächst einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei er in der Regel folgende Produkte liefert:

1. Leichtöl, bis 170°,
2. Mittelöl (Karbolöl), 170—230°,
3. Schweröl, 230—270°,
4. Anthracenöl, über 270° übergehend.

Als Rückstand bleibt das sogenannte Pech (Steinkohlenteerpech). Das Leichtöl hat ein spezifisches Gewicht unter 1,0. Die erste Fraktion enthält vorzügsweise leichter flüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe, außerdem aber auch basische Substanzen und Phenole, die sich ähnlich wie Säuren verhalten und sich in Alkalihydroxyden auflösen. Sie wird zunächst einer chemischen Reinigung unterworfen, nämlich mit Schwefelsäure gemischt, wodurch die Basen entfernt werden, dann nach der Trennung von der sauren Flüssigkeit mit Natronlauge gemengt, welche die Phenole auflöst, und hierauf mit Wasser gewaschen. Aus der vom Waschwasser getrennten öligen Flüssigkeit werden dann durch wiederholte, sorgfältige Destillation Benzol, Toluol, Xylol usw. erhalten.

Das Mittelöl enthält vornehmlich Naphthalin und Phenole (Karbolsäure). Letztere werden durch Natronlauge entfernt und aus dem unlöslichen Teil nach der Behandlung mit Schwefelsäure und Wasser durch Destillation des Naphthalin gewonnen.

Das Anthracen ist neben verschiedenen andern Produkten im Anthracenöl enthalten und scheidet sich daraus beim Stehen und Abkühlen im festen Zustand aus. Durch Abpressen erhält man das Rohanthracen, welches dann weiter gereinigt wird. Die vom Rohanthracen abgepreßten Öle, welche neben Kohlenwasserstoffen verschiedene, homologe Phenole enthalten, kommen häufig als Karbolineum in den Handel. Dasselbe dient zum Konservieren des Holzes.

Nitroverbindungen.

Während die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe von konzentrierter Salpetersäure nicht verändert werden, zeigen die aromatischen zu derselben ein eigentümliches Verhalten.

Wirkt nämlich konzentrierte Salpetersäure auf aromatische Kohlenwasserstoffe ein, so werden ein oder auch mehrere Wasserstoffatome durch je eine NO_2-Gruppe, die sogenannte Nitrogruppe, ersetzt und nebenbei entsteht Wasser, wie es folgendes Schema am Benzol verdeutlicht:

$$\frac{\begin{array}{r|l} C_6H_5 & H \\ NO_2 & OH \end{array}}{C_6H_5(NO_2) + H_2O.}$$

Die so entstandenen Verbindungen nennt man Nitroverbindungen, daher heißt die obige Nitrobenzol (Nitroglycerin oder Nitrocellulose sind keine wirklichen Nitroverbindungen, sondern, wie schon erwähnt, Salpetersäureester). Unter bestimmten Bedingungen werden auch zwei oder mehrere Wasserstoffatome durch die entsprechende Anzahl der einwertigen Nitrogruppe vertreten.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, wird erhalten, wenn man Benzol langsam unter Abkühlen in konzentrierte Salpetersäure oder in ein Gemisch von konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure eintropfen läßt. Gießt man nach vollendeter Reaktion das Gemisch in Wasser, so scheidet sich das Nitrobenzol als ein schweres, gelblich gefärbtes Öl von starkem Bittermandelölgeruch ab. Es siedet bei 208^0 und ist in Wasser unlöslich. Man benützt es in der Parfümerie und zur Herstellung von Anilin.

In ähnlicher Weise läßt sich **Nitrotoluol,** $C_6H_4(NO_2)CH_3$, **Nitroxylol,** $C_6H_3(NO_2)(CH_3)_2$, **Nitronaphthalin,** $C_{10}H_7(NO_2)$ etc. darstellen.

Sulfosäuren. Ganz ähnlich wie zu Salpetersäure verhalten sich aromatische Kohlenwasserstoffe oder überhaupt aromatische Verbindungen zu konzentrierter oder zu rauchender Schwefelsäure. Es tritt nämlich die Gruppe $-SO_3H$ (Sulfogruppe) an die Stelle eines Wasserstoffatoms und es entsteht eine Sulfosäure, z. B.:

$$\frac{\begin{array}{r|l} C_6H_5 & H \\ HOSO_2 & OH \end{array}}{C_6H_5(SO_3H) + H_2O}$$

Benzolsulfosäure.

Amidoverbindungen.

Wird eine Nitroverbindung mit einem wasserstoffentwickelnden Gemisch, wie mit Zinn oder Eisen und Salzsäure oder Eisen und Essigsäure, behandelt, so werden die zwei Sauerstoffatome der Nitrogruppe durch zwei Wasserstoffatome ersetzt. Es entsteht also die Gruppe NH_2, welche man Amidogruppe heißt und die betreffende Verbindung daher Amidoverbindung:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + 6H = \underset{\text{Amidobenzol.}}{C_6H_5NH_2} + 2H_2O$$

Man kann diese Verbindungen auch abgeleitet denken von dem Ammoniak, worin ein Wasserstoffatom durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt ist, im vorigen Beispiel durch C_6H_5. Da dieses Radikal Phenyl heißt und da man Verbindungen der Gruppe NH_2 auch als Amine bezeichnet, so heißt das Amidobenzol auch Phenylamin. Diese Verbindungen sind wie das Ammoniak Basen.

Amidobenzol (Phenylamin oder **Anilin),** $C_6H_5NH_2$. Es kommt in geringer Menge im Steinkohlenteer vor. Dargestellt wird es aus dem Nitrobenzol, indem man dieses mit Eisenfeile und Salzsäure erwärmt, wobei salzsaures Anilin entsteht. Nach vollendeter Reduktion wird das Anilin mit Calciumhydroxyd frei gemacht und destilliert.

Es bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, besitzt das spezifische Gewicht 1,03 und siedet bei 183°. An der Luft färbt es sich allmählich braun. In Wasser ist es schwer löslich, leicht aber in Säuren. Wie das Ammoniak verbindet es sich mit letzteren zu farblosen, löslichen Salzen:

$$C_6H_5NH_2 + HCl = C_6H_5NH_3Cl = C_6H_5 - N \begin{cases} H \\ H \\ H \\ Cl. \end{cases}$$

Es verbindet sich also sowohl der Wasserstoff, als auch der Säurerest mit dem Anilin. Aus diesen Salzen wird durch Alkalihydroxyde das Anilin wieder frei gemacht.

In ähnlicher Weise wird **Amidotoluol (Toluidin),** $C_6H_4(CH_3)NH_2$, etc. erhalten. Diese Amidoverbindungen werden besonders zur Herstellung künstlicher Farbstoffe, der sogenannten Anilinfarben verwendet. Da das Benzol des Handels Toluol enthält, so ist auch dem daraus hergestellten Anilin Toluidin beigemengt. Ein solches Gemisch, das auch Anilinöl heißt, wird besonders zur Farbstoffgewinnung benützt.

Diazo- und Azoverbindungen.

Versetzt man eine verdünnte und stark abgekühlte Lösung von salzsaurem Anilin mit überschüssiger Salzsäure und einer verdünnten Lösung von Kalium- oder Natriumnitrit, so findet folgender Prozeß statt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH_3 \; Cl \\ \quad\;\; N\,O \; O\,K \\ \quad\;\; Cl\,H \\ \hline C_6H_5N \equiv N - Cl + 2\,H_2O + KCl. \end{array}$$

Verbindungen dieser Art, in welchen die Atomgruppe $-N \equiv N-$ einerseits mit einem Kohlenwasserstoffrest, anderseits mit einem andern Radikal, wie Säureradikal, verbunden ist, nennt man Diazoverbindungen; die obige heißt Diazobenzolchlorid. Sie sind besonders dadurch merkwürdig, daß sie leicht in verschiedene andere Verbindungen übergeführt werden können. Sehr leicht kann in diesen der Säurerest durch Kohlenwasserstoffradikale oder Abkömmlinge derselben ersetzt werden. Häufig geschieht dies bei Einwirkung der Diazoverbindungen auf aromatische Amido- oder Hydroxydverbindungen, z. B. auf Phenol, C_6H_5OH, in alkalischer Lösung:

$$C_6H_5 - N \equiv N - Cl + C_6H_5OH =$$
$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - OH + HCl.$$

Derartige Verbindungen, in denen die Gruppe $-N = N-$ an jedem Stickstoffatom mit Kohlenstoff bezw. einem Kohlenwasserstoffrest verbunden ist, nennt man Azoverbindungen. Viele schöne und wertvolle künstliche Farbstoffe sind solche Azoverbindungen.

Phenole.

Tritt im Benzol oder überhaupt im Kern eines aromatischen Kohlenwasserstoffs an die Stelle eines Wasserstoffatoms die Hydroxylgruppe, so entsteht ein Phenol, wie $C_6H_5(OH)$ oder Phenol kurzweg. Auch können mehrere Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt werden, wodurch man mehrwertige Phenole erhält. Die Phenole entsprechen den Alkoholen der Fettreihe, unterscheiden sich aber von denselben dadurch, daß der Wasserstoff der Hydroxylgruppe schon bei der Behandlung mit Alkalihydroxyden leicht durch ein Metall vertreten wird. Es entstehen dabei lösliche, salzähnliche Verbindungen, wie C_6H_5ONa, die aber schon durch Kohlendioxyd in Phenol und das Karbonat des betreffenden Metalls zersetzt werden. Die Phenole wirken daher wie schwache Säuren. Besonders wichtig sind sie wegen ihrer fäulniswidrigen Wirkung.

Phenol, Karbolsäure, C_6H_5OH, kommt im Steinkohlenteer neben verschiedenen homologen Verbindungen vor und wird aus dem Mittelöl (von 170—230° siedend) gewonnen. Wie schon erwähnt,

behandelt man dasselbe bei der Naphthalindarstellung mit Natronlauge, welche die Karbolsäure auflöst. Aus dieser Lösung wird sie mittels Salzsäure abgeschieden und durch Destillation gereinigt.

Das Phenol bildet farblose, nadelförmige Kristalle, die bei 42^0 schmelzen und bei 181^0 sieden. Beim Liegen an der Luft zieht es Feuchtigkeit an und färbt sich, besonders durch die Einwirkung des Lichtes, braunrot. Es besitzt einen starken, eigentümlichen Geruch und brennenden Geschmack. Auf der Haut erzeugt es weiße Flecken und Blasen. In Wasser löst es sich schwer ($^7/_{100}$). Leicht löslich ist es in Kali- und Natronlauge, indem die betreffenden Metallverbindungen entstehen. Das Phenol ist sehr giftig und wirkt stark fäulniswidrig, auch verhütet es Eiterung von Wunden (wirkt antiseptisch). Daher wird es als Desinfektions- und Konservierungsmittel, sowie als Antiseptikum bei chirurgischen Operationen (Listers-Verband) benützt.

Ein zweiwertiges Phenol ist das in der Photographie als Entwickler benützte **Hydrochinon,** $C_6H_4(OH)_2$ (1,4). In Wasser leicht lösliche, farblose Prismen oder Blättchen.

Kreosot wird aus dem Holz-, namentlich Buchenholzteer, in ganz ähnlicher Weise erhalten wie die Karbolsäure aus dem Steinkohlenteer. Es ist ein Gemenge verschiedener Phenole und wird ebenfalls als Konservierungs- und Desinfektionsmittel benützt. Auch die fäulniswidrige Wirkung des Holzrauches und des rohen Holzessigs beruhen auf dem Gehalt an Kreosot.

Trinitrophenol, Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Wird Phenol mit starker Salpetersäure erwärmt, so entsteht Pikrinsäure. Sie kristallisiert in intensiv gelb gefärbten, schuppigen Kristallen. In kaltem Wasser ist sie schwer mit gelber Farbe löslich. Sie besitzt einen stark bitteren Geschmack und ist giftig. In Basen löst sie sich auf und bildet die ebenfalls gelb gefärbten pikrinsauren Salze, die beim Erhitzen explodieren. Auch die Säure selbst verpufft beim stärkeren Erhitzen. Man benützt sie zum Gelbfärben von Wolle und Seide sowie zu Sprengstoffen. Vegetabilische Faser färbt sie nicht.

Säuren und Aldehyde.

Benzoesäure, C_6H_5COOH. Sie ist eine Benzolkarbonsäure und kommt im Benzoeharz sowie in einigen andern Harzen vor. Man erhält sie aus dem Benzoeharz durch Sublimation.

Sie bildet glänzende Blättchen, die bei 121^0 schmelzen; in kaltem Wasser ist sie schwer, viel leichter aber in heißem löslich. Beim Erhitzen bildet sie einen stark zum Husten reizenden Dampf. Man benützt Benzoesäure in der Medizin.

Sie entsteht auch durch Oxydation von Bittermandelöl, das ist der Aldehyd, welcher der Benzoesäure entspricht.

Bittermandelöl, Benzaldehyd, $C_6H_5 . COH$, entsteht, wenn Amygdalin, das in verschiedenen Samen, wie in den bitteren Mandeln, Kirsch- und Pflaumenkernen, vorkommt, durch das gleichfalls darin enthaltene Emulsin unter Einfluß von Wasser zersetzt wird. Das Amygdalin zerfällt dann in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker. Das Bittermandelöl, welches auch künstlich hergestellt werden kann, ist besonders charakterisiert durch seinen Geruch.

Werden in der Benzoesäure ein oder mehrere Wasserstoffatome des Benzolkerns durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so entstehen verschiedene wichtige andere Säuren.

Salicylsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} . OH \\ . COOH. \end{matrix}$ Sie ist Orthohydroxybenzoesäure. Ihr Natriumsalz wird erhalten, indem man Phenolnatrium mit Kohlensäureanhydrid auf höhere Temperatur erhitzt:

$$C_2H_5ONa + CO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} . OH \\ . COONa. \end{matrix}$$

Sie bildet farb- und geruchlose Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind. Die Säure und ihre Salze werden besonders in der Medizin und häufig als konservierend und antiseptisch wirkende Stoffe verwendet.

Gallussäure, $C_6H_2 \begin{matrix} (OH)_3 \\ COOH \end{matrix}$ (COOH in 1-, die 3OH in 3, 4, 5 Stellung) kommt in den Galläpfeln und einigen andern Gerbematerialien vor, wie Summach, Divi-Divi etc. Sie entsteht aus Tannin unter Aufnahme der Wasserbestandteile, wenn es mit verdünnten Säuren erhitzt wird. Sie kristallisiert in glänzenden Nadeln, ist geruchlos und schmeckt säuerlich zusammenziehend. In kaltem Wasser ist sie schwer, leicht in heißem löslich. Bei 220° zerfällt sie in Pyrogallussäure (1, 2, 3 Trihydroxybenzol) und Kohlensäureanhydrid:

$$C_6H_2 \begin{matrix} (OH)_3 \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + C_6H_3(OH)_3$$

Die Pyrogallussäure ist in Wasser leicht löslich. Ihre Lösung in Kali- oder Natronlauge absorbiert energisch Sauerstoff und wirkt kräftig reduzierend. Sie wird in der Photographie als Entwickler benützt.

Tannin, Gallusgerbsäure, Gerbsäure. Tannin kann als Anhydrid der Gallussäure aufgefaßt werden, da diese aus Tannin unter Aufnahme der Wasserbestandteile beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht:

$$C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2\,C_7H_6O_5.$$

Seine Konstitution ist noch nicht sicher festgestellt. Es bildet einen wesentlichen Bestandteil der Galläpfel, der Blätter von Sumach, kommt ferner in der Eichenrinde, im Tee etc. vor und ist überhaupt sehr verbreitet in der Pflanzenwelt. Man erhält es aus den Galläpfeln, indem man sie im gepulverten Zustand mit einem Gemisch von Äther und Wasser auszieht. Die wässerige Lösung wird dann von der ätherischen getrennt und abgedampft. Das Tannin bleibt als hellgraues bis gelbliches Pulver zurück. Es ist geruchlos und schmeckt stark zusammenziehend (adstringierend), löst sich leicht in Wasser und reagiert sauer. Mit Ferrosalzen versetzt, bleibt die Gerbsäurelösung zunächst farblos, bei Luftzutritt aber wird sie rasch blau bis schwarzblau; mit Ferrisalzen entsteht sofort ein schwarzblauer Niederschlag, der lange in der Flüssigkeit schwebend bleibt. Diese Flüssigkeit, mit etwas arabischem Gummi verdickt, bildet die gewöhnliche Galläpfeltinte. (50 Tl. zerstoßene Galläpfel werden mit 200 Tl. Wasser einige Tage unter häufigem Umrühren ausgezogen, hierauf filtriert und mit einer Lösung von

8 Tl. Eisenvitriol und 7 Tl. arabischem Gummi versetzt.) Tanninlösung gibt mit Eiweiß- und Leimlösung einen weißen Niederschlag. Taucht man ein Stück tierische Haut in Tanninlösung, so verbindet sich dieselbe mit dem Tannin und wird dadurch haltbar und leicht biegsam, sie wird in Leder verwandelt; darauf beruht das Gerben.

Das Tannin wird in der Medizin verwendet, außerdem in Form verschiedenartiger tanninhaltiger Produkte in der Gerberei.

Ferner gibt es noch verschiedene andere Gerbsäuren, die in der Rinde und im Holz von Bäumen (Fichte, Föhre etc.), in Früchten usw. enthalten sind.

Wie sich vom Benzol ein- und mehrwertige Phenole und Amidoverbindungen ableiten, so auch vom Naphthalin und Anthracen. Die Phenole des Naphthalins, wie $C_{10}H_7OH$, bezeichnet man als Naphthole, die Amidoverbindungen dieses Kohlenwasserstoffs ($C_{10}H_7NH_2$) als Naphthylamine.

Farbstoffe.

Die in der Technik benützten organischen Farbstoffe sind teils künstliche teils natürliche. Die weitaus größte Zahl derselben bilden die künstlich hergestellten. Die Fabrikation dieser Farbstoffe bedeutet einen ungeheuren Fortschritt, welchen die chemische Industrie in neuerer Zeit gemacht hat. Sie werden vorzugsweise aus Verbindungen erhalten, welche im Teer vorkommen, und daher auch als Teerfarbstoffe bezeichnet. Es können hier nur die allerwichtigsten Gruppen derselben kurz angedeutet werden.

I. Farbstoffe liefern verschiedene Nitrophenole, wie die Pikrinsäure, dann das Dinitronaphthol, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$, welches als Natriumsalz das Martiusgelb bildet.

II. Eine weitere Reihe von Farbstoffen sind die **Triphenylmethanfarbstoffe (Anilinfarbstoffe).**

Diesen liegt das Triphenylmethan zu Grunde, das wir aus dem Methan entstanden denken können, indem drei Wasserstoffatome durch drei Phenylgruppen ersetzt sind:

$$HC\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \qquad HC\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$$

Methan, Triphenylmethan.

Tritt in jedem Phenylrest die Amidogruppe ein, so entsteht das Triamidotriphenylmethan:

$$HC\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2.\end{cases}$$

Bei Behandlung desselben mit bestimmten Oxydationsmitteln wird der noch vorhandene Wasserstoff des Methans durch die Hydroxylgruppe ersetzt und man erhält einen Amidoalkohol, der basische Eigenschaften besitzt, d. h. sich mit Säuren verbindet und Salze liefert, aber unter Wasserabspaltung und Verbindung des Stickstoffs mit dem Methankohlenstoff, wie folgende Formeln es veranschaulichen:

$$HOC\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{cases} + HCl = HOC\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4-\underset{\underset{HCl}{|\diagdown}}{N}-H_2 \end{cases}$$

$$= C\begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4-\underset{|\diagdown Cl}{N}=H_2 \end{cases} + H_6O.$$

Letzteres Salz ist der einfachste *Triphenylmethanfarbstoff*, davon leiten sich eine Reihe anderer Farbstoffe ab, indem entweder *Wasserstoff* in dem *Phenylrest* oder in der *Amidogruppe* durch *Kohlenwasserstoffradikale* ersetzt wird.

Fügt man zu der Lösung dieses intensiv rot gefärbten Salzes ein Alkalihydroxyd, so verliert es seine Farbe, indem es zersetzt wird und sich wieder der ungefärbte Amidoalkohol ausscheidet. Man betrachtet daher diesen als die *Base* des Farbstoffes; *nur die Salze dieser Base* sind *Farbstoffe*, bei deren Bildung aber jedesmal die erwähnte Wasserabspaltung stattfindet.

Fuchsin (Anilinrot). Der oben erwähnte Alkohol wird als *Pararosanilin* bezeichnet, homolog damit ist das *Rosanilin*, welches dem Fuchsin zu Grunde liegt:

$$\underset{\text{Rosanilin}}{HOC\begin{cases} C_6H_3(CH_3)NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{cases}} \qquad \underset{\text{Fuchsin.}}{C\begin{cases} C_6H_3(CH_3)NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NHHCl \end{cases}}$$

Es ist also in einen Phenylrest des Pararosanilins eine Methylgruppe eingetreten.

Das Fuchsin wird erhalten, wenn man ein Gemisch von Anilin und Toluidin mit sirupförmiger Arsensäure auf höhere Temperatur erhitzt, es findet dann Oxydation statt, wobei drei Moleküle der Basen sich vereinigen und ein Molekül Toluidin den Methankohlenstoff liefert:

$$\begin{array}{l} \quad\; H\,C_6H_3(CH_3)NH_2 \\ C\begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases} \quad C_6H_4NH_2 + O_3 = C\begin{cases} C_6H_3(CH_3)NH_2 \\ C_6H_4NH_2 + \\ C_6H_4NH \end{cases} 3\,H_2O. \\ \qquad H\,C_6H_4NH_2 \end{array}$$

Zunächst entsteht das arsensaure Salz des Rosanilins, das dann mittels Chlornatrium in das salzsaure übergeführt wird. (Die Säurebestandteile, Wasserstoff und Säurerest, sind in dieser Bildungsgleichung nicht berücksichtigt.) Als Oxydationsmittel wendet man heutzutage Nitrobenzol an.

Das Fuchsin bildet im festen Zustand prächtig metallischglänzende, grün gefärbte Kristalle, während es in wässeriger oder alkoholischer Lösung intensiv rot gefärbt ist.

Methylviolett. Werden die Wasserstoffatome der Amidogruppen des Fuchsins teilweise durch Methyl ersetzt, so entstehen violette Farbstoffe.

Anilinblau leitet sich vom Fuchsin ab, indem drei Wasserstoffatome in den drei Amidogruppen durch drei Phenylgruppen ersetzt werden. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol löst es sich mit rein blauer Farbe. Es entsteht unter Ammoniakentwicklung, wenn Rosanilin mit Anilin und etwas Benzoesäure erhitzt wird. Die Triphenylmethanfarbstoffe färben Seide und Wolle direkt ohne ein Beizmittel, Baumwolle hingegen nur unter Anwendung eines Beizmittels, wie Tannin. Sie haben den Nachteil, daß sie nicht lichtbeständig sind.

Anilinschwarz, welches einer andern Farbstoffreihe angehört, wird nur auf der Faser erzeugt, indem man Anilinsalze mittels Kaliumchlorats bei Anwesenheit eines Kupfersalzes oxydiert.

III. **Azofarbstoffe.** Von viel größerer Bedeutung und viel zahlreicher als die ebengenannten Farbstoffe sind in neuerer Zeit die Azofarbstoffe geworden. Sie haben alle als charakteristische Atomgruppe die Azogruppe.

$$—N{=}N—$$

gemein, die an beiden Stickstoffatomen mit Kohlenstoff von den verschiedenartigsten Kohlenwasserstoffresten verbunden ist, z. B.:

$C_6H_5—N{=}N—C_6H_3(NH_2)_2$, orangegelber Farbstoff,
$(HSO_3)C_{10}H_6—N{=}N—C_{10}H_6OH$, Echtrot.

Die Azofarbstoffe werden hergestellt durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf verschiedene Phenole (in alkalischer Lösung), Amidoverbindungen oder deren Sulfosäuren

(besonders des Naphthalins). Es sind namentlich orangegelbe und rote Farbstoffe; aber auch blaue und schwarze Azofarbstoffe sind bekannt. Im allgemeinen sind sie lichtbeständiger als die Triphenylmethanfarbstoffe.

IV. **Anthracenfarbstoffe.** Aus dem Anthracen wird namentlich ein sehr wichtiger, schöner und lichtbeständiger, roter Farbstoff hergestellt, nämlich das **Alizarin,** $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, welches früher aus dem Krapp gewonnen wurde und das besonders in der Türkischrotfärberei benützt wird.

V. **Indigo,** $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Derselbe ist einer der ältesten und echtesten Farbstoffe. Er wird von Pflanzen geliefert, aber in neuerer Zeit in größerer Menge auch künstlich hergestellt. In den Pflanzen kommt er nicht fertig gebildet vor, sondern entsteht erst, wenn der Saft verschiedener Indigoferaarten oder des Waids der Luft ausgesetzt wird. Es findet dann eine Art Gärung statt, wodurch das Indikan, das im Safte enthalten ist, in Zucker und Indigweiß zerfällt. Letzteres wird dann durch den Luftsauerstoff zu Indigblau oxydiert. Das Indigblau oder der Indigo ist ein blaues, kupferfarbig schimmerndes Pulver, das in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich ist. Nur in rauchender Schwefelsäure löst sich der Farbstoff. Durch Sublimation erhält man ihn in Kriställchen.

Wird Indigo in alkalischer Flüssigkeit mit Eisenvitriol behandelt, so wird er zu Indigweiß, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, reduziert, das in der alkalischen Flüssigkeit löslich ist; beim Stehen der Lösung an der Luft tritt wieder Oxydation zu Indigblau ein. Hierauf beruht auch das gebräuchlichste Färben mit Indigo, indem man das Gewebe in die Indigweißlösung (Indigküpe) eintaucht und dann der Luft aussetzt. Das gebildete Indigblau setzt sich in den Fasern ab.

Weitere Farbstoffe, die uns nur von den Pflanzen geliefert werden, sind das Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, aus dem Rot- oder Fernambukholz, welches zum Rotfärben, das Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, aus dem Blauholz oder Kampecheholz, welches zum Blau-, Violett- und Schwarzfärben benützt wird, Lackmus aus verschiedenen Flechten, Curcuma oder Curcumin aus der Curcumawurzel.

Aus dem Tierreich stammt das schöne Karminrot, $C_{11}H_{12}O_7$, welches aus der Kochenille, das sind die getrockneten Weibchen einer Art Schildlaus, die auf verschiedenen Kaktusarten in Mexiko, Algier etc. lebt, gewonnen wird.

III. Eiweißkörper oder Proteïnstoffe.

Dieselben sind wesentliche Bestandteile der menschlichen, tierischen und pflanzlichen Säfte und Gewebe. Sie werden ausschließlich durch den Lebensprozeß erzeugt und gehören zu den

unentbehrlichsten Nährstoffen. Die chlorophyllhaltigen Pflanzen vermögen ihr Eiweiß aus anorganischen Bestandteilen zu bilden; Menschen und Tiere müssen schon fertige Eiweißstoffe als Nahrung zu sich nehmen, die sie dann nur verändern und zum Aufbau des Körpers verwenden. Außer den vier Elementen Kohlen-, Wasser-, Sauer- und Stickstoff enthalten die Eiweißstoffe auch noch Schwefel. In ihrer Zusammensetzung weichen die verschiedenen Eiweißarten nur wenig voneinander ab; sie enthalten:

C = 52,7—54,5 %
H = 6,9— 7,3 %
N = 15,4—16,5 %
O = 20,9—23,5 %
S = 0,8— 2,0 %

Einige Eiweißstoffe, wie das Caseïn, enthalten außerdem noch etwas Phosphor. Eine Formel kann für diese kompliziert zusammengesetzten Körper mit Sicherheit nicht aufgestellt werden. Die Eiweißkörper kommen entweder im löslichen Zustand vor oder im unlöslichen, sogenannten koagulierten (geronnenen). In letzteren gehen sie durch höhere Temperatur, oder Säuren, oder durch besondere Fermente (Enzyme), wie das Ferment des Kälberlabmagens, über. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Entwicklung des Geruches nach verbranntem Horn. Man kann unterscheiden:

1. **Albumin, Pflanzen-, Serum-** und **Eieralbumin.** Das Pflanzenalbumin ist in fast allen Pflanzensäften enthalten, das Serumalbumin in der Blutflüssigkeit (Serum), das Eieralbumin im Eiweiß. Das Albumin stellt, unter 40° getrocknet, eine amorphe, durchscheinende, gelbliche bis farblose Masse dar. Es ist in Wasser löslich, beim Erhitzen auf 60—75° gerinnt oder koaguliert seine Lösung. Das Weiße der Vogeleier besteht im wesentlichen aus Albumin, Wasser und einigen Salzen.

2. **Fibrin.** Es scheidet sich aus dem Blut im unlöslichen Zustand ab, sobald dieses den lebenden Organismus verläßt, und bildet den Hauptbestandteil des Blutkuchens. In demselben befinden sich noch die Blutkörperchen, die durch Auswaschen entfernt werden können. Die vom Blutfibrin getrennte Flüssigkeit, das Serum, enthält, wie oben erwähnt, Albumin. Das Blutfibrin ist eine weiße, zähe, elastische Masse. Die Muskelfaser (Fleischfaser) besteht ebenfalls hauptsächlich aus einer Art Fibrin. Große Ähnlichkeit damit besitzt das Pflanzenfibrin, welches mit Pflanzenleim den Kleber der Getreidearten bildet und neben Stärke in den Samen vorkommt (s. Stärke). Beim Keimen vieler Samen,

besonders der Gerste, geht das Pflanzenfibrin in eine lösliche stickstoffhaltige Substanz, die Diastase über. Die Fibrine sind in Wasser unlöslich.

3. **Caseïn** ist in der Milch der Säugetiere als Calciumverbindung enthalten. Beim Erhitzen der Milch für sich gerinnt es nicht, wird sie aber mit einem Stückchen Labmagen oder mit etwas Säure auf 50—60° erhitzt, so scheidet sich das Caseïn rasch unlöslich aus. Es wird zu Käse verwendet. Dem Caseïn entspricht in den Pflanzen das Legumin, das namentlich in den Hülsenfrüchten oder Leguminosen vorkommt. In reinem Wasser sind beide unlöslich, löslich aber in Alkalien und werden aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt.

Peptone sind die in Wasser löslichen Produkte, welche aus den Eiweißkörpern durch die Einwirkung des Pepsins und der Salzsäure des Magensaftes entstehen.

Die Eiweißkörper gehen leicht in Fäulnis über, die durch niedere Organismen (Bakterien) bedingt wird, wobei erstere schließlich in Wasser, Kohlendioxyd, Ammoniak und Schwefelwasserstoff (Schwefelammonium) zerfallen.

Ähnlichkeit mit den Eiweißkörpern hat die Knorpel- oder leimgebende Substanz. Sie ist aber frei oder fast frei von Schwefel, bildet die mittleren Teile der Haut (Lederhaut), die Bänder der Knochen, die Knochenknorpel etc. Mit Wasser gekocht, geht sie in Lösung und liefert den Leim (in reiner Form Gelatine).

IV. Alkaloide.

Darunter versteht man verschiedene, in den Pflanzen vorkommende Verbindungen, die wie Basen wirken (den Alkalien ähnlich sind), namentlich sich ähnlich wie Ammoniak zu Säuren verhalten. Mehrere derselben leiten sich teils von dem Pyridin, teils von dem Chinolin ab. Ersteres können wir der Zusammensetzung nach als Benzol, letzteres als Naphthalin betrachten, worin aber je eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist:

```
        H                       H       H
        C                       C       C
  HC        CH            HC        C        CH
  |         ||            |         ||       |
  HC        CH            HC        C        CH
        N                       C       N
                                H
     Pyridin                    Chinolin
```

Beide sind farblose, basische Flüssigkeiten, die mit Säuren Salze geben. Die Alkaloide sind durch Giftigkeit und viele auch als Heilmittel ausgezeichnet. Besonders zu erwähnen sind:

Koniin, $C_8H_{17}N$, kommt in allen Teilen, besonders aber in den Samen

des Schierlings (Conium maculatum) vor. Farblose, betäubend riechende, sehr giftige Flüssigkeit.

Nikotin, $C_{10}H_{14}N_2$, ist in den Blättern und Samen des Tabaks in wechselnder Menge enthalten. Farblose, sehr giftige Flüssigkeit. Sammelt sich beim Rauchen im Tabaksaft an.

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, in der Tollkirsche (Atropa Belladonna) enthalten; bildet feine, weiße Nadeln, ist sehr giftig; in das Auge gebracht, bewirkt es Erweiterung der Pupille. Wird in der Augenheilkunde verwendet.

Kokaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, kommt in den Kokablättern (Erythroxylon coca) vor, bildet farblose Prismen, ist lokal schmerzstillend.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$, bildet den wirksamen Bestandteil der Chinarinde; farblose Kriställchen. Sehr wertvolles Mittel gegen Fieber.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, und **Brucin,** $C_{23}H_{26}N_2O_4$, sind in der Brechnuß (Strychnos nux vomica) etc. enthalten und sind die heftigsten Gifte, besonders ersteres, das Starrkrampf bewirkt.

Morphin oder **Morphium**, $C_{17}H_{17}NO(OH)_2$, wird aus dem Opium, dem eingetrockneten Milchsaft des Mohns (Papaver somniferum), gewonnen. Es bildet farblose Prismen. In kleinen Mengen wirkt es schlafbringend und schmerzstillend, in größeren giftig. Das Opium bildet eine braune harzige Masse, die in Alkohol fast ganz löslich ist (Opiumtinktur).

Von ganz anderer Konstitution als diese Alkaloide sind:

Kaffeïn oder **Theïn**, $C_8H_{10}N_4O_2$, kristallisiert in seidenglänzenden Nadeln; kommt besonders im Kaffee und Tee vor und wirkt auf die Herzmuskeln.

Theobromin, $C_7H_8N_4O_2$, ist in den Kakaobohnen enthalten.

V. Terpene, Harze und Kampfer.

Terpene sind Kohlenwasserstoffe, die besonders in den sogenannten ätherischen Ölen vorkommen.

Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, ist eine farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und siedet bei 156°. Es löst Fette und Harze auf. Eine solche Auflösung von Harz in Terpentinöl ist der Terpentin, der von verschiedenen Nadelbäumen (Tannen, Fichten, Lärchen, Föhren) geliefert wird. Er fließt aus Einschnitten, die in die Rinde gemacht werden, aus. An der Luft verdunstet das Terpentinöl, und es bleibt das Harz zurück. Wird Terpentin mit Wasserdampf destilliert, so geht das Terpentinöl über, während das Harz (Kolophonium) als Rückstand bleibt. Die Harze, welche sämtlich amorph sind, bestehen aus Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff, sind Gemenge mehrerer Säuren und lösen sich daher in ätzenden und kohlensauren Alkalien zu seifenartigen Verbindungen (Harzseifen) auf. Sie werden zu Lacken verwendet. Kopal, Dammar, Mastix etc. sind die Harze von ausländischen Bäumen.

Gummilack fließt aus der durch den Stich einer Lackschildlaus verwundeten Rinde von ostindischen Feigenarten aus. Das von den Zweigen abgelöste Harz heißt Körnerlack und im gereinigten, geschmolzenen Zustand Schellack. Derselbe ist braun, spröde, löst sich leicht in Alkohol und wird zu Firnissen und Polituren verwendet. Durch Chlor kann er gebleicht werden.

Bernstein ist das Harz untergegangener Nadelbäume. Er kommt besonders an der preußischen Ostseeküste vor; ist gelb bis gelb-braun, durchsichtig bis durchscheinend, glasglänzend. Man benützt ihn zu Schmuckgegenständen und Firnissen.

Japankampfer oder **gewöhnlicher Kampfer**, $C_{10}H_{16}O$. Derselbe bildet farblose, durchscheinende, zähe, kristallinische Massen von eigentümlichem Geruch. Er verflüchtigt sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur; erhitzt, sublimiert er unzersetzt. Man erhält ihn aus dem Holz, den Wurzeln und Zweigen des Kampferbaumes (Laurus camphora) durch Destillation mit Wasser. Neuerdings wird er auch künstlich aus Terpentinöl dargestellt.

Kautschuk oder **Gummi elasticum**, $(C_{10}H_{16})_x$, ist der eingetrocknete Milchsaft, der aus mehreren in Südamerika, Westindien und Afrika wachsenden Bäumen (Ficus- und Jatrophaarten) ausfließt. Zur Herstellung der Gummiwaren wird er vulkanisiert, d. h. mit 10—15 % Schwefel durchknetet und damit auf 160° erhitzt; es verbindet sich dann der Schwefel mit dem Kautschuk. Im Gegensatz zu natürlichem ist der vulkanisierte Kautschuk auch bei niederer Temperatur weich und elastisch.

Ebonit oder Hartgummi wird erhalten, wenn man beim Vulkanisieren 30—60 % Schwefel benützt, außerdem auch noch Schwerspat, Kreide und andere Körper einknetet. Ebonit ist hart, politurfähig und schwarz von Farbe.

Guttapercha ist der eingetrocknete Milchsaft von Isonandra gutta (Ostindien) und hat ähnliche Eigenschaften wie Kautschuk.

Alphabetisches Sachregister des II. Teils.

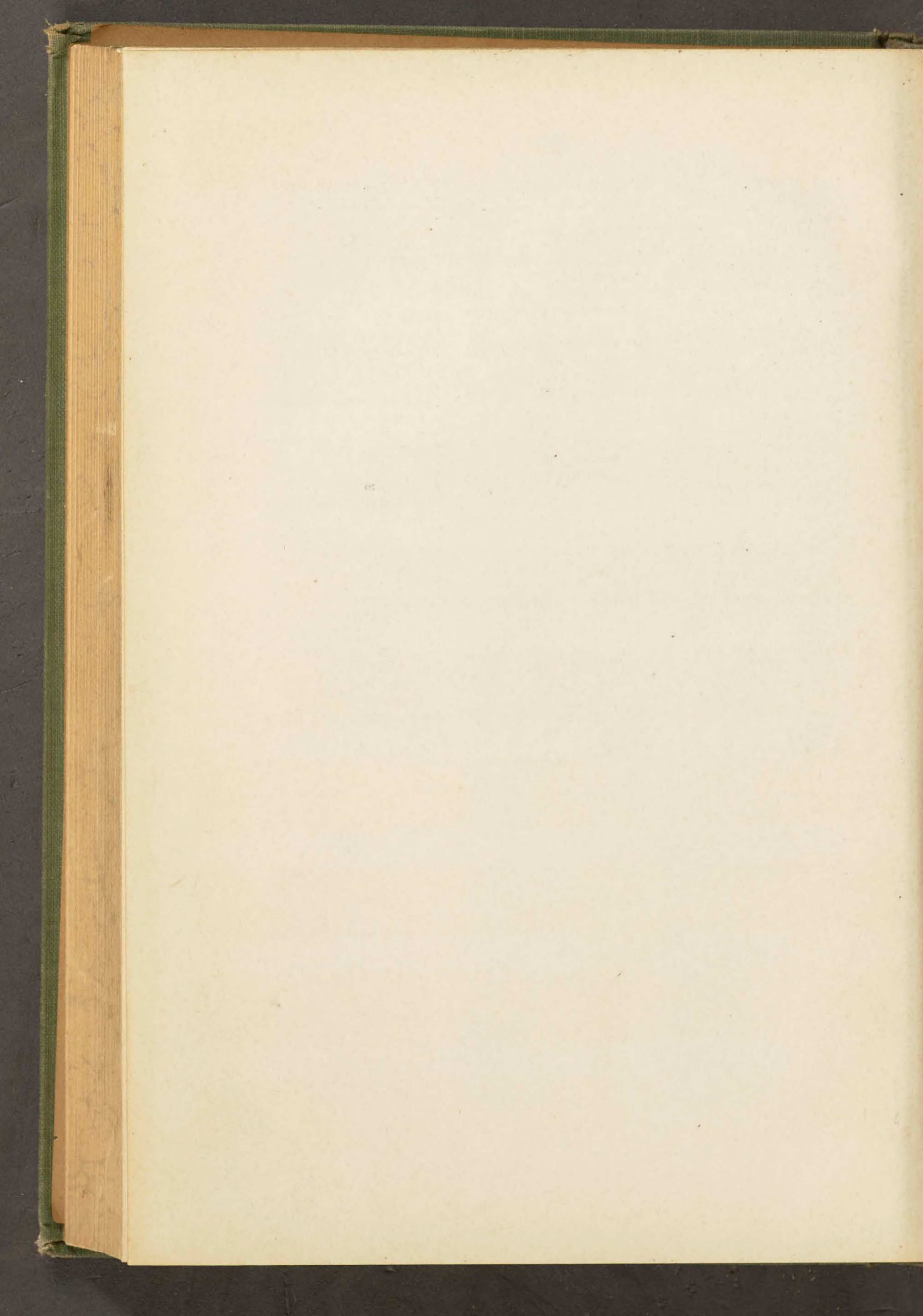
U.

V.

W.

X.

Z.



Kontinuierliches Spektrum glühender fester und flüssiger Körper

Linienspektrum des glühenden Wasserstoffgases

Linienspektrum des Natriumdampfes

Linienspektrum des Kaliumdampfes

Linienspektrum des Lithiumdampfes

Linienspektrum des Calciumdampfes

Absorptionsspektrum von Chlorophyll (Blattgrün)

Absorptionsspektrum von grünem / blauem Glas

Absorptionsspektrum von rotem / violettem Papier

A a B C D E b F G h H_1 H_2

Sonnenspektrum

Fr. Grub, Verlag in Stuttgart.

Reichhold & Lang, Lith. Kunstanstalt G.m.b.H., München

